LEHRBUCH

DER

ORGANISCHEN CHEMIE

VON

H. LIMPRICHT,
Professor der Chemie in Greifswald.

Mit neunundvierzig Holzschnitten.

BRAUNSCHWEIG,

C. A. SCHWETSCHKE UND SOHN.
(M. BRUHN.)

1862.

Vorrede.

Bei der Bearbeitung dieses Lehrbuches bin ich bemüht gewesen die Thatsachen der organischen Chemie recht vollständig zu geben, und obgleich ich mich dabei möglichst kurz gefasst habe, ist das Werk doch auf achtzig Bogen angewachsen. Zur Erhöhung der Vollständigkeit hielt ich es auch für nothwendig die wichtigste Literatur anzuführen, habe aber keineswegs immer die Originalabhandlungen, sondern vorzugsweise die Annalen der Chemie und Pharmacie citirt und erst, wenn diese den betreffenden Artikel nicht oder zu unvollständig enthielten, andere Journale.

Schliesslich muss ich noch zur Entschuldigung der späten Vollendung des Werkes erwähnen, dass ich in Folge meiner Uebersiedelung von Göttingen nach Greifswald theils durch neue Berufsgeschäfte, theils durch andere Abhaltungen genöthigt wurde, die Arbeiten am Schreibtisch fast ein Jahr zu unterbrechen.

Greifswald, im December 1861.

H. Limpricht.

Einleitung.

§. 1. Die Chemie wurde schon zur Zeit der phlogistischen Theorie, als sie also zuerst als selbständige Wissenschaft auftrat, in mineralische, vegetabilische und animalische Chemie getheilt. Es war der Ursprung der Körper, welcher zu dieser Trennung Veranlassung gab; erst später versuchte man auch einen Unterschied in der Zusammensetzung der aus den verschiedenen Naturreichen abstammenden Körper aufzufinden. Nur den Ursprung berücksichtigte man, als die noch heute gebräuchlichen Benennungen für die beiden Haupttheile der Chemie gewählt wurden, und nannte organische Chemie den Theil der gesammten Wissenschaft, welcher in sein Gebiet die Betrachtung der Substanzen zieht, die durch die Organe der lebenden Körper — Thiere und Pflanzen — hervorgebracht werden, oder durch Zersetzung aus diesen, so weit sie noch Aehnlichkeit mit der ursprünglichen Substanz zeigen, entstanden sind; unorganische Chemie den Theil, der sich mit den Stoffen der leblosen Natur beschäftigt. — Einen wesentlichen Unterschied zwischen den organischen und anorganischen Körpern glaubte man darin zu finden, dass diese sich aus den Elementen darstellen lassen, jene nicht; aber schon 1828 wurde diese Ansicht widerlegt, als Wöhler die künstliche Darstellung des Harnstoffs entdeckte, und heute kann man eine grosse Anzahl organischer Verbindungen ohne Mithülfe der Organe der lebenden Natur — ohne Mitwirkung der sogenannten Lebenskraft — direct aus den Elementen im Laboratorium erzeugen.

Da der Ursprung der Körper nicht dienen kann die Chemie in zwei Gebiete zu theilen, so müssen wir versuchen in der Zusammensetzung geeignetere Anhaltspunkte aufzufinden.

Ein nie fehlendes Element der aus dem Thier- und Pflanzenreich stammenden Verbindungen ist der Kohlenstoff, und die Chemiker sind auch darüber einig, dass alle organischen Verbindungen Kohlenstoff enthalten. Wir zählen nun alle Kohlenstoffverbindungen zu den organischen und definiren daher die organische Chemie als Chemie der Kohlenstoffverbindungen.

Einige Chemiker handeln die einfachsten Kohlenstoffverbindungen — Kohlensäure, Kohlenoxyd u. s. w. — in der anorganischen Chemie ab; da sie aber in

nächster Beziehung zu anderen allgemein zu den organischen Körpern gerechneten Verbindungen stehen (z. B. Kohlensäure eine homologe Reihe mit Glycolsäure, Milchsäure u. s. w. bildet; das Amid der Kohlensäure Harnstoff ist), so finden sie am natürlichsten ihren Platz unter den organischen Stoffen.

Eine andere sehr allgemein angenommene Definition der organischen Chemie gründet sich auf der Constitution der organischen Verbindungen. Schon 1817 sprach Berzelius aus, der Unterschied zwischen unorganischen und organischen Körpern bestehe darin, dass alle oxydirten Körper der unorganischen Natur ein einfaches Radical, alle der organischen Natur ein zusammengesetztes Radical enthalten. Diese Ansicht verschaffte sich mit der Zeit immer mehr Geltung und die Definition der organischen Chemie wurde hiernach so formulirt: Die organische Chemie ist die Chemie der zusammengesetzten Radicale. Aber nach dem heutigen Stande der Wissenschaft findet kein Unterschied in der Constitution zwischen sogenannten organischen und anorganischen Körpern — zwischen den Kohlenstoffverbindungen und übrigen Verbindungen — Statt. Nachdem man angefangen hat, die Betrachtungsweisen der organischen Chemie auf anorganische Stoffe zu übertragen, ist man zur Annahme zusammengesetzter Radicale auch in vielen anorganischen Verbindungen geführt.

§. 2. In keiner Wissenschaft hat sich wohl in kurzer Zeit das Material so gehäuft, als in der organischen Chemie, in keiner ist deshalb auch eine gute Classification desselben nothwendiger, aber auch zugleich schwieriger. Die ersten Versuche bestanden in Zusammenstellung derjenigen Verbindungen, welche entweder die Abstammung, oder irgend eine äusserliche, leicht in die Augen fallende Eigenschaft gemein hatten: Man trennte die Producte des Thierreichs von denen des Pflanzenreichs, man brachte in besondere Gruppen die flüchtigen Oele, die Harze, die Farbstoffe u. s. w. Dieses war auch die einzig mögliche Classification, so lange die Eigenschaften der organischen Verbindungen nur erst höchst unvollständig bekannt waren. Sobald man aber die Eigenschaften und Metamorphosen mehr studirte, versuchte man sie nach diesen zu ordnen, wobei zu Anfang die Erfahrungen aus der schon weiter entwickelten unorganischen Chemie als Richtschnur dienten. Durch die zahlreichen Entdeckungen in der organischen Chemie, die in der letzten Zeit mit Vorliebe von den Chemikern bearbeitet wurde, hat sich das Verhältniss beider Theile der Chemie zu einander darin geändert und sicher steht die organische Chemie jetzt in der Entwickelung nicht hinter der anorganischen zurück.

Trotzdem müssen wir bekennen, dass unsere Wissenschaft noch viel zu neu ist, um aus den physikalischen Eigenschaften und den Metamorphosen unzweifelhaft feststehende Gesetze und Theorieen ableiten zu können, die uns als Führer bei der Classification dienen könnten. Ordnen sich auch neun und neunzig Thatsachen dem Gesetze unter, so ist die hundertste nicht mit ihm in Einklang zu bringen und widerspricht geradezu unserer Theorie. Sehr häufig sind mangelhafte Beobachtungen die Ursache dieser Ausnahmefälle, zuweilen verschwinden sie aber doch nicht bei nochmaliger sorgfältiger Prüfung der widersprechenden Erscheinung und dann erst dürfen wir eine Unzulänglichkeit unseres Gesetzes annehmen.

Dieses Misslingen aller Versuche, eine allen Anforderungen entsprechende Classification der organischen Verbindungen aufzustellen, hat einen grossen Theil der Chemiker vermocht, die theoretischen Specula-

tionen überhaupt für fruchtlos zu halten, sie ziehen es vor die organischen Verbindungen nur nach einigen physikalischen Eigenschaften einzutheilen, oder ordnen sie nach dem System, in welches sie zuerst von einer grossen Autorität gebracht wurden. Ein solches Verfahren ist nicht im Geiste einer wahren Naturforschung. Das Studium der Geschichte der organischen Chemie lehrt, dass noch keines der aufgestellten Systeme so werthlos gewesen ist, dass es uns nicht wenigstens mit einigen neuen Verhältnissen der organischen Stoffe bekannt gemacht und dadurch zur Ausbildung der Wissenschaft beigetragen hätte. Jedes für die Zeit seiner Aufstellung noch so vollkommene System dient selbst nur dazu, wieder ein vollkommeneres anzubahnen. Es geht so eine allmälige Entwickelung der organischen Chemie vor sich, welcher Derjenige folgen muss, der selbst zu dieser Entwickelung beitragen will.

Das in diesem Lehrbuche befolgte System, nach seinem Haupturheber das „Gerhardt'sche System" genannt, ist noch weit davon entfernt ein vollkommenes zu sein. Es bildet nur den Uebergang zu einem bessern System, für welches es alle Keime in sich trägt; und gerade dadurch, dass es rascher als alle übrigen die Entwickelung der organischen Chemie gefördert hat, ist es selbst in kurzer Zeit vielfältigen Aenderungen unterworfen gewesen. Bei Weitem die meisten Chemiker sind Anhänger dieses Systems, und das Verständniss dessen, was jetzt auf dem Felde der organischen Chemie geschieht, geht Dem verloren, der sich nicht mit den leitenden Ideen dieses Systems vertraut macht.

Ausführlich hat Gerhardt seine Ansichten in seinem *Traité de Chimie organique* entwickelt, welches Werk wohl am meisten zu ihrer Verbreitung gewirkt hat. Neben ihm haben aber noch andere Chemiker durch praktische und theoretische Arbeiten sowohl zur Entstehung, als auch zur weitern Ausbildung dieses Systems wesentlich beigetragen.

§. 3. Atomgewichte, Aequivalentgewichte, Molecüle. — Die letzten Bestandtheile aller Verbindungen sind die Elemente; die Eigenschaften der Verbindungen müssen daher aus den Eigenschaften der Elemente und ihrer Gruppirung in der Verbindung abgeleitet werden. Von diesem Ziele ist die organische Chemie jedoch noch weit entfernt und nur bei den einfachsten Verbindungen können wir uns mit einiger Wahrscheinlichkeit eine Idee darüber bilden, wie in ihnen die Elemente gruppirt sind. Da die Eigenschaften der Elemente schon aus der anorganischen Chemie bekannt sind, so begnügen wir uns hier damit, noch einige Zahlenverhältnisse zu besprechen, die sie bei ihren Verbindungen befolgen.

Die Elemente verbinden sich mit einander in festen, durch Zahlen ausdrückbaren Verhältnissen. Diese Verhältnisszahlen sind genau ermittelt worden und die für die Elemente gebräuchlichen Symbole bezeichnen zugleich die Zahlenwerthe; die Formel HCl bezeichnet z. B. nicht nur qualitativ eine Verbindung von Wasserstoff und Chlor, sondern auch, dass 1 Gewichtstheil Wasserstoff sich mit 35,5 Gewichtstheilen Chlor verbunden hat. Ueber die Zahlenwerthe, welche

den Symbolen beigelegt werden, muss natürlich Uebereinstimmung herrschen, wenn nicht Missverständnisse über die quantitative Zusammensetzung der Verbindung eintreten sollen. Wir bezeichnen hier:

Mit Atomgewichten die kleinste Menge eines Elements, welche in einer Verbindung vorkommen kann.

Mit Molecül die kleinste Menge eines Elements, welche im freien Zustande existiren kann.

Mit Aequivalentgewichten die Gewichtsmengen, in welchen sich die Elemente in Verbindungen vertreten können.

Die folgende Tabelle enthält die Atomzahlen einiger in der organischen Chemie häufiger vorkommenden Elemente, bezogen auf die Atomzahl des Wasserstoffs als Einheit:

H = 1
Cl = 35,5
Br = 80
J = 127
Θ = 16 (O = 8)
S̶ = 32 (S = 16)
[S̶e = 79 (Se = 39,5)]
[T̶e = 128 (Te = 64)]
C̶ = 12 (C = 6)
N = 14
P = 31
As = 75.

Die Atomgewichte der durchstrichenen Symbole Θ, S̶, (S̶e, T̶e), C̶ sind doppelt so gross genommen, als es häufig geschieht, weil dieses die kleinsten Mengen sind, welche in Verbindungen vorkommen. Benutzt man die in Klammern daneben stehenden alten Atomzahlen, so folgt daraus für diese, dass Sauerstoff, Schwefel, Selen, Tellur und Kohlenstoff nur mit paaren Atomzahlen in den Verbindungen enthalten sind. Für den Kohlenstoff gilt dieser Satz unzweifelhaft. Gegen die allgemeine Gültigkeit beim Sauerstoff (und damit beim Schwefel, Selen und Tellur) kann der Krystallwassergehalt einiger Salze angegeben werden, z. B. $\text{C̶}_2\text{H}_3\text{BaΘ}_2 + \text{HO}$; über das Krystallmolecül ist uns aber Nichts bekannt und da aus anderen Betrachtungen die paare Atomzahl des Sauerstoffs (oder Θ = 16) mit grösster Wahrscheinlichkeit hervorgeht, müssen wir annehmen, dass im Krystallmolecüle des essigsauren Bariums z. B. $2(\text{C̶}_2\text{H}_3\text{BaΘ}_2) + \text{H}_2\text{Θ}$ enthalten ist (Kekulé).

Zur Feststellung des Molecüls eines Elementes können verschiedene Betrachtungen führen. Wirken z. B. Chlor, Brom, Wasserstoff u. s. w. auf andere Körper ein, oder scheiden bei Metamorphosen aus anderen Körpern aus, so treten nie weniger als 2 At. dieser Elemente auf. Wir schliessen daraus, dass das Molecül der Elemente aus 2 At. besteht, dass also die geringste Menge der Elemente, welche im freien Zustande vorkommen kann, H_2, Cl_2, Θ_2, S̶_2 u. s. w. ist. Wir werden später sehen, dass mit grosser Wahrscheinlichkeit die Menge irgend

eines Körpers als Molecül angenommen werden kann, welche in gasförmigem Zustande denselben Raum wie 2 Θ einnimmt.

Die Atomgewichtszahlen sind nicht zugleich Aequivalentzahlen. Ehe aber die Aequivalentzahlen näher bestimmt werden, muss man noch eine andere Eigenschaft der Elemente in Betracht ziehen, d. i. die Basicität oder Verwandtschaftsgrösse. Diese kann durch Zahlen ausgedrückt werden, welche, wie die Atomgewichtszahlen, relativ zu nehmen sind und für die wir die Basicität des Wasserstoffs als Einheit wählen.

Untersucht man an einigen der einfachsten Verbindungen, wie gross die Anzahl der mit 1 At. des Elements verbundenen Wasserstoffatome oder Wasserstoff- und Bromatome ist, z. B. HCl, HJ, H_2Θ, H_2S̶, H_4Ꞓ, NH_4Br, PH_4Br, so findet man 1, 2, 4 oder 5 At. H oder H + Br mit 1 At. des andern Elements verbunden. Je nach den Atomen Wasserstoff (oder Wasserstoff und Brom), die 1 At. eines Elements zu binden im Stande ist, theilt man die Elemente in einbasische oder einatomige, zweibasische oder zweiatomige u. s. w. In der folgenden Tabelle sind einige Elemente nach der Basicität zusammengestellt.

Einbasische oder einatomige.	Zweibasische oder zweiatomige *).	Vierbasische oder vieratomige.	Fünfbasische oder fünfatomige.
$\overset{\prime}{H}$	$\overset{\prime\prime}{Θ}$	$\overset{\prime\prime\prime\prime}{Ꞓ}$	$\overset{\prime\prime\prime\prime\prime}{N}$
$\overset{\prime}{Cl}$	$\overset{\prime\prime}{S̶}$		$\overset{\prime\prime\prime\prime\prime}{P}$
$\overset{\prime}{Br}$	$\overset{\prime\prime}{S̶e}$		$\overset{\prime\prime\prime\prime\prime}{As}$
$\overset{\prime}{J}$	$\overset{\prime\prime}{T̶e}$		
$\overset{\prime}{K}$			
$\overset{\prime}{Na}$			

Die durch 1 At. H repräsentirte Verwandtschaftsgrösse nennt man Verwandtschaftseinheit und kann dann sagen $\overset{\prime\prime\prime\prime\prime}{N}$ hat 5, $\overset{\prime\prime\prime\prime}{Ꞓ}$ hat 4 Verwandtschaftseinheiten; oder man gebraucht die Ausdrücke: $\overset{\prime\prime}{Θ}$ ist äquivalent 2 $\overset{\prime}{H}$, $\overset{\prime\prime\prime\prime\prime}{N}$ ist äquivalent 5 $\overset{\prime}{H}$, was dasselbe ist, wie $\overset{\prime\prime}{Θ}$ ist zweiatomig, $\overset{\prime\prime\prime\prime\prime}{N}$ ist fünfatomig. Man bezeichnet die Basicität der Elemente durch darübergesetzte Striche, wie in der Tabelle geschehen ist.

Die Atomgewichte aller hinsichtlich ihrer Basicität zu einer Gruppe gehörenden Elemente sind zugleich für diese Elemente die Aequivalentgewichte. Es ist aber nicht 1 At. eines einbasischen Elements äquivalent 1 At. eines zweibasischen; $\overset{\prime\prime}{Θ}$ = 16 und $\overset{\prime}{H}$ = 1 sind nicht Aequi-

*) Zweibasisch sind wahrscheinlich mehrere Metalle, die man jetzt noch allgemein einbasisch annimmt, z. B. das Zink, wie aus der Dampfdichte des Zinkäthyls, $\left.\begin{matrix}Ꞓ_2H_5\\Ꞓ_2H_5\end{matrix}\right\}$ ($\overset{\prime\prime}{Zn_2}$) = 2 Vol., zu folgen scheint.

valentgewichte, sondern $\overset{\prime\prime}{\Theta} = 16$ ist äquivalent $2\overset{\prime}{H} = 2$, d. h.: Ein Atom Sauerstoff (oder 16 Gewichtstheile Sauerstoff) wirken nie auf weniger als zwei Atome Wasserstoff, oder treten nie an die Stelle von weniger als zwei Atomen Wasserstoff (oder 2 Gewichtstheilen Wasserstoff). Allgemeiner kann gesagt werden: 1 At. eines zweibasischen Elements ist äquivalent 2 At. eines einbasischen, 1 At. eines fünfbasischen Elements ist äquivalent 5 At. eines einbasischen u. s. w.

Ein Element, welches mehrere basische oder saure Oxydationsstufen besitzt, kann mehrere Aequivalentgewichte haben.

Hierauf wurde man zuerst bei der Vergleichung verschiedener Salze ein und derselben Säure geführt. Bei der Schwefelsäure z. B. wird man finden, dass viele Salze ähnliche Formeln erhalten, dass sie als Schwefelsäure anzusehen sind, in welcher beide Atome H durch 2 At. Metall ersetzt werden:

$\bar{S}H_2\Theta_4$ $(S_2O_6 + 2HO)$ — Schwefelsäure.
$\bar{S}K_2\Theta_4$ $(S_2O_6 + 2KO)$ — Schwefelsaures Kali.
$\bar{S}Zn_2\Theta_4$ $(S_2O_6 + 2ZnO)$ — Schwefelsaures Zinkoxyd.
$\bar{S}Fe_2\Theta_4$ $(S_2O_6 + 2FeO)$ — Schwefelsaures Eisenoxydul.
$\bar{S}_3Fe_4\Theta_{12}$ $(3S_2O_6 + 2Fe_2O_3)$ — Schwefelsaures Eisenoxyd.
$\bar{S}Hg_4\Theta_4$ $(S_2O_6 + 2Hg_2O)$ — Schwefelsaures Quecksilberoxydul.
$\bar{S}Hg_2\Theta_4$ $(S_2O_6 + 2HgO)$ — Schwefelsaures Quecksilberoxyd.

Dieselbe Formel besitzt das schwefelsaure Eisenoxydul und Quecksilberoxyd, aber nicht das schwefelsaure Eisenoxyd und Quecksilberoxydul. — Fällt man die Lösungen dieser Salze mit Kali, so sind die Niederschläge Hydrate der folgenden Oxyde:

$$Zn_2\Theta,\ Fe_2\Theta,\ Fe_4\Theta_3,\ Hg_4\Theta,\ Hg_2\Theta$$
$$(2ZnO,\ 2FeO,\ 2Fe_2O_3,\ 2Hg_2O,\ 2HgO).$$

1 Aeq. K = 39 Gewichtstheilen Kalium hat also gefällt oder ist an die Stelle getreten für

$Zn = 32$ Gewichtstheilen
$Fe = 28$ „ (im Eisenoxydulsalz)
$Fe^{2}/_{3} = 18{,}7$ „ (im Eisenoxydsalz)
$Hg_2 = 200$ „ (im Quecksilberoxydulsalz)
$Hg = 100$ „ (im Quecksilberoxydsalz).

Diese Zahlen können demnach angesehen werden als die Aequivalentgewichte der genannten Metalle und zwar kommen Eisen und Quecksilber mit zwei verschiedenen Aequivalentgewichten vor. Man kann diesen beiden Modificationen des Eisens und Quecksilbers verschiedene Symbole geben und gelangt dann zur folgenden Aequivalenttafel (in welcher aber alle Elemente noch einatomig genommen sind) und zu folgenden ähnlichen Formeln der schwefelsauren Salze:

Aequivalenttafel.	Schwefelsaure Salze.
H = 1	$\bar{S}H_2\Theta_4$ $(S_2O_6 + 2HO)$
K = 39	$\bar{S}K_2\Theta_4$ $(S_2O_6 + 2KO)$
Zn = 32	$\bar{S}Zn_2\Theta_4$ $(S_2O_6 + 2ZnO)$
Fe = 28	$\bar{S}Fe_2\Theta_4$ $(S_2O_6 + 2FeO)$
fe = 18,7	$\bar{S}fe_2\Theta_4$ $(S_2O_6 + 2feO)$
hg = 200	$\bar{S}hg_2\Theta_4$ $(S_2O_6 + 2hgO)$
Hg = 100	$\bar{S}Hg_2\Theta_4$ $(S_2O_6 + 2HgO)$

Diese Formeln sind aber nur Aequivalentformeln, sie sind keineswegs Ausdrücke für die Moleculargrösse.

Ausser für diese beiden beispielsweise gewählten Metalle, Eisen und Quecksilber, nimmt man noch für viele andere Elemente aus demselben Grunde mehrere Aequivalentgewichte an, z. B. für Kobalt, Zinn, Kupfer, Platin, Arsen u. s. w.

Berücksichtigt man jedoch auch noch die Basicität der Elemente (werden sie nicht alle, wie eben geschehen ist, einatomig angenommen) und leitet die Basicität aus den Oxydhydraten oder Chlorüren ab, die als Wasser oder Salzsäure, in welchen der Wasserstoff durch andere Elemente vertreten ist, erscheinen, so findet man, dass ein Element mehrere Basicitäten besitzen kann, also in der einen Modification 1 H, in einer andern 2 oder 3 H ersetzt.

Einatomige Elemente.		Dreiatomige Elemente.	
$H_2\Theta$	HCl	$3\,H_2\Theta$	$3\,HCl$
$\overset{\prime}{K}H\Theta$	$\overset{\prime}{K}Cl$	$(\overset{\prime\prime\prime}{Fe_2})\,H_3\Theta_3$	$(\overset{\prime\prime\prime}{Fe_2})\,Cl_3$
$\overset{\prime}{Zn}H\Theta$	$\overset{\prime}{Zn}Cl$		
$\overset{\prime}{Fe}H\Theta$	$\overset{\prime}{Fe}Cl$		

Es folgt daraus wieder, dass ein Element verschiedene Aequivalente besitzt, dass einem Atom H verschiedene Gewichtsmengen desselben gleichwerthig sind. Hält man daran fest, dass ein zweiatomiges Element immer 2 H, ein dreiatomiges immer 3 H ersetzt, so ist eine Theilung des Aequivalentgewichts in dem Sinne, wie es vorhin geschehen ist (wo als Aequivalent immer die Gewichtsmenge genommen wurde, die 1 At. H gleichwerthig ist) nicht zulässig, und statt anzunehmen, dass in den Eisenoxydulsalzen $Fe = 28$ äq. 1 H und in den Eisenoxydsalzen $fe = 18{,}7$ äq. 1 H vorkommt, müssen diese Verhältnisse jetzt folgendermassen aufgefasst werden: In den Eisenoxydulsalzen ist $Fe = 28$ enthalten, welches einatomig ist, nur 1 H ersetzen kann; in den Eisenoxydsalzen ist als untheilbares Atom $Fe_2 = fe_2 = 2 \times 28 = 56$ enthalten, welches dreiatomig ist, nur 3 H ersetzen kann.

Die Formeln der Verbindungen werden allerdings nicht so einfach, als wenn die Elemente in allen Fällen einatomig geschrieben werden, sie drücken aber dafür auch die Moleculargrösse der Verbindung aus.

	Eisen in beiden Modificationen einatomig.	Eisen einatomig und dreiatomig.
Schwefelsaures Eisenoxydul	$\bar{S}\overset{\prime}{Fe_2}\Theta_4\ (S_2O_6 + 2\,Fe\,O)$	$\bar{S}\overset{\prime}{Fe_2}\Theta_4$
Schwefelsaures Eisenoxyd .	$\bar{S}fe_2\Theta_4\ (S_2O_6 + 2\,fe\,O)$	$\bar{S}_3\overset{\prime\prime\prime}{Fe_4}\Theta_{12}\ (3\,S_2O_6 + 2\,Fe_2O_3)$
		$(\bar{S}_3\overset{\prime\prime\prime}{fe_4}\,O_{12})\ (3\,S_2O_6 + 2\,fe_2O_3)$

(Vergl. Gerhardt, Traité de Chim. IV, 602; Engelhardt, Chemisches Centralblatt 1857, S. 692.)

Ob die verschiedenen Aequivalentgewichte den verschiedenen Modificationen oder allotropischen Zuständen der Elemente im isolirten Zustande entsprechen, muss dahingestellt bleiben, man kann Gründe weder dafür, noch dagegen angeben.

§. 4. **Typen und Radicale** (Kekulé, Ann. 104, 132; 106, 137). Welches die letzte Ursache ist, wodurch die Elemente vereinigt werden und vereinigt bleiben, ob dieses mit der Elektricität zusammenhängt, wie die elektro-chemische Theorie annimmt, darüber können wir nur Muthmassungen haben. Wir beschränken uns hier darauf, zu untersuchen, auf welche Art die Vereinigung vor sich gehen kann und in welchem Verhältniss die Basicität der Verbindung zur Basicität der Bestandtheile, der Componenten, steht.

Die Elemente in vielen einfachen Verbindungen lassen sich in Rücksicht auf ihre Basicität in der Art theilen, dass die Basicität der Elemente auf der rechten Seite gleich der Basicität der Elemente auf der linken Seite ist, z. B.:

$$\overset{\prime}{H}|\overset{\prime}{Cl},\ \overset{\prime}{H}|\overset{\prime}{J},\ \overset{\prime}{Fe}|\overset{\prime}{Cl},\ \overset{\prime}{K}|\overset{\prime}{Br};\ \overset{\prime}{H}\overset{\prime}{H}|\overset{\prime\prime}{O},\ \overset{\prime}{H}\overset{\prime}{H}|\overset{\prime\prime}{S},\ \overset{\prime}{K}\overset{\prime}{K}|\overset{\prime\prime}{S};\ \overset{\prime}{Cl}\overset{\prime}{H}\overset{\prime}{H}\overset{\prime}{H}\overset{\prime}{H}|\overset{\prime\prime\prime\prime\prime}{N},\ \overset{\prime}{J}\overset{\prime}{H}\overset{\prime}{H}\overset{\prime}{H}\overset{\prime}{H}|\overset{\prime\prime\prime\prime\prime}{P}.$$

Man bemerkt hier, dass ein einbasisches Element 1 At. eines einbasischen, ein zweibasisches 2 At. eines einbasischen, ein fünfbasisches 5 At. eines einbasischen Elements binden kann; wählt man für die drei Verbindungsweisen drei einfache Repräsentanten, so lassen sich diese als **Haupttypen** einer grossen Anzahl von Verbindungen aufstellen:

I. Typus.	II. Typus.	III. Typus.
$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\overset{\prime\prime}{\Theta}$	$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\\Cl\end{matrix}\right\}\overset{\prime\prime\prime\prime\prime}{N}$

(Man nimmt häufig noch einen vierten Typus an, $\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$, der sich auf den ersten zurückführen lässt.)

Zum ersten Typus, $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$, gehören alle Verbindungen zweier einbasischen Elemente; zum zweiten, $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\overset{\prime\prime}{\Theta}$, die, in welchen ein zweibasisches Element zwei einbasische zusammenhält oder ein zweibasisches Element ein anderes zweibasisches bindet; zum dritten, $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\\Cl\end{matrix}\right\}\overset{\prime\prime\prime\prime\prime}{N}$, die, in welchen ein fünfbasisches Element fünf einbasische oder drei einbasische und ein zweibasisches zusammenhält. Die Verbindungen lassen sich in der Art vom Typus ableiten, dass man sich den Wasserstoff durch Elemente substituirt denkt. Von dem dritten Typus mag hier schon erwähnt werden, dass man denselben häufiger $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ annimmt,

also Verbindungen dazu rechnet, in welchen ein fünfatomiges Element nur 3 At. eines einatomigen Elements zusammenhält. Diese 3 At. werden mit weit stärkerer Kraft von dem fünfatomigen Element gebunden, als die beiden anderen Atome des einatomigen Elements, und deshalb sind Verbindungen des Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}\overset{'''''}{N}$ häufiger als die des

Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\\Cl\end{matrix}\right\}\overset{'''''}{N}$.

Ausser von diesen drei Haupttypen müssen noch andere Verbindungen von verdoppelten oder verdreifachten Typen, oder von der Vereinigung mehrerer derselben abgeleitet werden. Man erhält dann noch Typen von folgender Form:

$$\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}, \left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2, \left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3, \left.\begin{matrix}H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2, \begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\\\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\end{matrix}, \begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N\\\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}, \begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N\\\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\end{matrix} \quad \text{u. s. w.}$$

Obgleich in den meisten Verbindungen die Elemente so getheilt werden können, dass die Summe der Verwandtschaftseinheiten auf der einen Seite so gross ist wie die auf der andern, dass also die Verwandtschaftseinheiten der einen Seite die der andern vollkommen aufheben, so kommen doch auch Verbindungen vor, wo auf der einen Seite ein Ueberschuss bleibt; wenn z. B. ein vierbasisches Element sich mit einem zweibasischen verbindet, wie im Kohlenoxyd, $\overset{''''}{\mathrm{C}}\overset{''}{\Theta}$, oder wenn ein fünfbasisches Element, wie schon oben angeführt ist, mit nur 3 At. eines einbasischen in Verbindung tritt, wie im Ammoniak, $\overset{'''''}{N}H_3$. In diesem Falle sind noch zwei Verwandtschaftseinheiten des Kohlenstoffs und Stickstoffs unverbunden geblieben, das Kohlenoxyd und ebenso das Ammoniak können sich noch mit 2 At. eines einbasischen ($\mathrm{C}\Theta Cl_2$) oder mit 1 At. eines zweibasischen Elements ($\mathrm{C}\Theta_2$) vereinigen; sie spielen also die Rolle eines zweibasischen Elements und können, wie letzteres, in die Typen für 2 H eintreten. Man nennt diese Verbindungen *zusammengesetzte Radicale*, im Gegensatz zu den Elementen, welche auch *einfache Radicale* genannt werden.

Derartige Verbindungen — zusammengesetzte Radicale — kommen im isolirten Zustande verhältnissmässig selten vor; man nimmt sie aber in einer grossen Anzahl Verbindungen (auch in allen organischen Verbindungen) an, woraus ihre grosse Bedeutung für die Chemie hervorgeht.

Die *zusammengesetzten Radicale* sind isolirbare oder hypothetische Aneinanderlagerungen von Elementen (Atomgruppen oder Atomcomplexe), in denen noch Verwandtschaftseinheiten unverbunden sind.

Je nachdem ein, zwei oder drei Verwandtschaftseinheiten unverbunden sind, spielen die zusammengesetzten Radicale die Rolle von ein-, zwei- oder dreiatomigen Elementen und wir können sie wie die Elemente (§. 3) nach ihrer Basicität in Gruppen bringen:

Einatomige Radicale.	Zweiatomige Radicale.	Dreiatomige Radicale.
$\overset{''''}{Ȼ}\overset{'''}{N}$ (Cyan)	$\overset{''''}{Ȼ_2}\overset{'}{H_4}$ (Elayl)	$\overset{''''}{Ȼ_2}\overset{'}{H_3}$ (Im Aethylglycerin)
$\overset{''''}{Ȼ_2}\overset{'}{H_5}$ (Aethyl)	$\overset{''''}{Ȼ_3}\overset{'}{H_6}$ (Im Propylglycol)	$\overset{''''}{Ȼ_3}\overset{'}{H_5}$ (Im Glycerin)
$\overset{''''}{Ȼ_3}\overset{'}{H_7}$ (Propyl)		

Alle Elemente können Bestandtheile des zusammengesetzten Radicals sein; in denjenigen, welche ausschliesslich der organischen Chemie angehören, fehlt der Kohlenstoff nie.

Die Atomgruppe, welche wir als zusammengesetztes Radical annehmen, bleibt bei vielen Zersetzungen als Ganzes zusammen und theilt allen ihren Verbindungen einen bestimmten Charakter mit. Das Radical Aethyl, $Ȼ_2H_5$, des Weingeists z. B. finden wir wieder im Aether $\left.\begin{matrix}Ȼ_2H_5\\Ȼ_2H_5\end{matrix}\right\}Ɵ$, im Chloräthyl $\left.\begin{matrix}Ȼ_2H_5\\Cl\end{matrix}\right\}$, im Aethylamin $\left.\begin{matrix}Ȼ_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N$, im Essigäther $\left.\begin{matrix}Ȼ_2H_3Ɵ\\Ȼ_2H_5\end{matrix}\right\}Ɵ$ u. s. w.; für alle diese Verbindungen ist charakteristisch, dass sich aus ihnen wieder Weingeist erzeugen lässt. Bei anderen tiefer eingreifenden Zersetzungen kann auch das zusammengesetzte Radical angegriffen werden und zerfällt dann häufig auf gleiche Weise. Wie in der ganzen Verbindung eine Gruppirung der Bestandtheile angenommen wird (welche in den Typen ihren Ausdruck findet), so muss auch in diesem Falle angenommen werden, dass in dem Radicale selbst nicht alle Elemente gleichartig neben einander stehen, sondern gewisse Gruppen bilden. Das Radical der Essigsäure, Acetyl $Ȼ_2H_3Ɵ$ z. B. zerfällt bei vielen Metamorphosen der Essigsäure und ihrer Derivate so, dass die eine Hälfte des Kohlenstoffs mit dem Wasserstoff, die andere mit dem Sauerstoff vereinigt bleibt, weshalb man auf folgende Gruppen der Elemente schliesst: $Ȼ(ȻH_3)Ɵ$ (Methyl-Formyl). Man hat diese Radicale wohl g e p a a r t e R a d i c a l e genannt.

Die Verbindungsverhältnisse der zusammengesetzten Radicale, oder mit anderen Worten, ihre Beziehungen zu den Typen sind dieselben wie bei den einfachen Radicalen oder Elementen. Die Verbindungen der einbasischen Radicale bezieht man auf die einfachen, die der zweibasischen fast immer auf die verdoppelten und die der dreibasischen auf die verdreifachten Typen:

	Typus.		Typus.		Typus.	
$Ȼ'N$	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$,	$\left.\begin{matrix}Ȼ'N\\H\end{matrix}\right\}$;	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}Ɵ$,	$\left.\begin{matrix}Ȼ'N\\H\end{matrix}\right\}Ɵ$;	$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$,	$\left.\begin{matrix}Ȼ'N\\H\\H\end{matrix}\right\}N$.
$Ȼ''Ɵ$	$\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}\left(\begin{matrix}H_2\\Cl_2\end{matrix}\right)$,	$\left.\begin{matrix}Ȼ''Ɵ\\Cl_2\end{matrix}\right\}$;	$\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}Ɵ_2$,	$\left.\begin{matrix}Ȼ''Ɵ\\H_2\end{matrix}\right\}Ɵ_2$;	$\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$,	$\left.\begin{matrix}Ȼ''Ɵ\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$.

$$\overset{'''}{C}_3H_5 \quad \overset{\text{Typus.}}{\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}\left(\begin{matrix}H_3\\Cl_3\end{matrix}\right)}, \quad \left.\begin{matrix}\overset{'''}{C}_3H_5\\Cl_3\end{matrix}\right\}; \quad \overset{\text{Typus.}}{\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3}, \quad \left.\begin{matrix}\overset{'''}{C}_3H_5\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3.$$

Ein zweibasisches Radical kann zwei Molecüle, ein dreibasisches Radical drei Molecüle der Haupttypen zusammenhalten. Zur bessern Versinnlichung dieses Verhaltens können die einzelnen Molecüle der Typen getrennt geschrieben werden, z. B.:

$$\overset{\text{Typus.}}{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\\\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}}, \quad \overset{''}{C}_2\Theta_2\begin{matrix}\left.H\right\}\Theta\\\left.H\right\}\Theta\end{matrix}; \quad \overset{\text{Typus.}}{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N\\\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}}, \quad \begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\\\overset{''}{C}_2\Theta_2\end{matrix}\right\}N\\\left.H\right\}\Theta\end{matrix}.$$

§. 5. **Basicität der Radicale.** — Es ist in der Regel nicht schwierig, aus den Eigenschaften einer Verbindung die Basicität der darin angenommenen Radicale abzuleiten und auch zu bestimmen, wie sich die Basicität ändert, wenn bei gewissen Metamorphosen der Verbindung auch das Radical modificirt wird. Gehen wir von einer einfachen Kohlenstoffverbindung aus und behandeln z. B. CH_4 mit Chlor, so erhalten wir die Verbindungen CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$, (CCl_4), aus welchen bei vielen Metamorphosen die Atomgruppen CH_3, CH_2, CH in andere Verbindungen übergehen, und zwar zeigt CH_3 die Verbindungsverhältnisse eines einatomigen, CH_2 eines zweiatomigen und CH eines dreiatomigen Radicals; nach früheren Erörterungen werden wir also diese Verbindungen mit typischen Formeln folgendermassen schreiben: $\left.\begin{matrix}CH_3\\Cl\end{matrix}\right\}$, $\left.\begin{matrix}CH_2\\Cl_2\end{matrix}\right\}$, $\left.\begin{matrix}CH\\Cl_3\end{matrix}\right\}$. In der Verbindung CH_4 sind die vier Verwandtschaftseinheiten des C durch 4 At. H gebunden, sie ist mithin kein Radical, verwandelt sich aber durch Abgabe von Wasserstoff in Radicale, und zwar nimmt durch Verlust von je 1 At. H die Basicität um 1 zu. — Wir kommen später (bei der Substitution) noch einmal auf ähnliche Verhältnisse zurück und begnügen uns hier damit, gezeigt zu haben, dass die Basicität des zusammengesetzten organischen Radicals um 1 wächst, wenn man den mit Kohlenstoff verbundenen Elementen 1 At. H (oder überhaupt ein einatomiges Element) entzieht.

Die Basicität des zusammengesetzten Radicals lässt sich aber auch in vielen Fällen aus seinen Bestandtheilen ableiten.

Denkt man sich auf Grund gewisser Metamorphosen, bei welchen das in der Verbindung angenommene Radical zersetzt wird, dieses in zwei Componenten zerlegt, so kann man das zusammengesetzte Radical entweder als durch Addition dieser beiden Componenten entstanden denken und die Basicität des Radicals ist dann gleich der Differenz der (bekannt angenommenen) Basicitäten beider Componenten. Z. B. Acetyl $= C\Theta, CH_3$ ist einbasisch, denn die Basicität von $C\Theta$ ist $= 2$, von CH_3 ist $= 1$, also $C\Theta - CH_3 = 2 - 1 = 1$. Oder man denkt sich das Radical auf die Weise entstanden, dass der eine Component

an die Stelle einer ihm äquivalenten Menge H des andern getreten ist (durch Substitution); die Basicität des Radicals ist dann gleich der Basicität dieses letztern Componenten, z. B. Acetyl $Ꞓ(ꞒH_3)Ɵ$ kann aus dem einbasischen Formyl $ꞒHƟ$ entstanden sein, indem für H das einbasische Methyl $ꞒH_3$ eingetreten ist; es ist hier ein Austausch gleichwerthiger Radicale erfolgt; die Basicitat des Formyls wird dadurch nicht verändert, $Ꞓ(ꞒH_3)Ɵ$ ist noch einbasisch.

Von der bekannten Basicität der Elemente die Basicität des zusammengesetzten Radicals herzuleiten, lässt sich bis jetzt nur bei den einfachsten Radicalen mit einiger Wahrscheinlichkeit ausführen. Man hat zunächst zwei Verbindungsarten der Elemente zu Radicalen zu unterscheiden, für welche sich unzweideutige Beweise beibringen lassen:

1. Die Elemente vereinigen sich, indem jede Verwandtschaftseinheit des einen eine Verwandtschaftseinheit des andern bindet; die Basicität des Radicals ist dann gleich der Differenz der Verwandtschaftseinheiten beider Elemente. Im Frühern sind schon viele Beispiele für diese Verbindungsart angegeben: Einatomige Radicale: $ꞒN$, Cyan; $ꞒH_3$, Methyl; NH_4, Ammonium; zweiatomige Radicale: $ꞒƟ$, Carbonyl; $ꞒH_2$, im Methylglycol; dreiatomige Radicale: $ꞒH$, im Chloroform.

2. Die Elemente vereinigen sich, indem von jedem Element nur eine Verwandtschaftseinheit gebunden wird. Auf diese Weise scheinen sich vorzugsweise mehrere Atome ein und desselben Elements zu vereinigen. Bei einer grossen Anzahl von Kohlenstoffverbindungen haben sich die Kohlenstoffatome dergestalt an einander gelagert: von zwei Kohlenstoffatomen, die 2×4 Verwandtschaftseinheiten repräsentiren, werden 2 Verwandtschaftseinheiten gebunden; es bleiben daher noch 6 übrig, $Ꞓ_2$ ist also sechsatomig. Man findet die Basicität für n Kohlenstoffatome nach der Formel $n(4 - 2) + 2 = 2n + 2$; $Ꞓ_3$ ist also achtatomig, $Ꞓ_4$ zehnatomig u. s. w. Die Basicität des zusammengesetzten Radicals ist dann gleich der Differenz zwischen den Verwandtschaftseinheiten der Kohlenstoffatome und den Verwandtschaftseinheiten der übrigen damit verbundenen Elemente:

$$Ꞓ_4H_9 \text{ ist einatomig } \begin{array}{r} Ꞓ_4 = 10 \\ H_9 = 9 \\ \hline \text{Differenz} = 1 \end{array}$$

$$Ꞓ_5H_9Ɵ \text{ ist einatomig } \begin{array}{r} Ꞓ_5 = 12 \\ H_9Ɵ = 11 \\ \hline \text{Differenz} = 1 \end{array}$$

Die auf solche Weise berechnete Basicität der Radicale stimmt mit der experimentell gefundenen bei den mit dem Weingeist homologen Alkoholradicalen, den Radicalen der Glycolalkohole und Glycerine, den Radicalen der fetten Säuren, der mit Glycolsäure und Oxalsäure homologen Säuren; dagegen muss man andere Verbindungsverhältnisse bei den aromatischen Säuren und zugehörigen Verbindungen, kurz bei fast allen Verbindungen annehmen, die nicht zu den obengenannten Gruppen gehören.

Mit Sicherheit lässt sich auch bei den einfachsten Verbindungen noch keineswegs die Basicität aus den Elementen berechnen. Z. B. das Radical $C_3 H_5$ ist dreibasisch nach den vorigen Angaben und kommt auch mit dieser Basicität im Glycerin vor; das isomerische Radical $C_3 H_5$ im Allylalkohol ist aber einbasich.

§. 6. *Gesetz der paaren Atomzahlen.* — Die Erfahrung hat gelehrt, dass die Summe der Atome von Wasserstoff, Chlor, Brom, Metallen, Stickstoff, Phosphor, mit einem Wort der einatomigen und fünfatomigen in *einem Molecül* einer Verbindung immer eine *paare Zahl* ist. Als man zuerst auf diese Regelmässigkeit aufmerksam wurde, schien sie sich bei vielen Verbindungen nicht zu bestätigen, aber neuere Untersuchungen haben gezeigt, dass die Abweichungen ihren Grund nur in unrichtigen Analysen, oder in Unkenntniss des wahren Molecüls der Verbindungen hatten (z. B. bei den sogenannten Alkoholradicalen, den Aethern, den Anhydriden u. s. w.), und jetzt lässt sich keine genauer untersuchte Verbindung anführen, welche nicht obiges Gesetz bestätigte. (Dass Kohlenstoff, Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur bei Beibehaltung der alten Atomgewichte immer mit paaren Atomzahlen in Verbindungen vorkommen, ist schon §. 3 angeführt.)

Aus diesem Gesetz ergiebt sich unmittelbar ein anderes, nämlich dass H, N u. s. w. in den einbasischen und dreibasischen Radicalen immer mit unpaaren, in den zweibasischen Radicalen immer mit paaren Atomzahlen vorkommen; die zweibasischen Radicale können daher im isolirten Zustande vorkommen, die ein- und dreibasischen nicht.

Das Gesetz der unpaaren Atomzahlen für H, N u. s. w. in den ein- und dreibasischen, der paaren Atomzahlen in den zweibasischen Radicalen folgt aus dem Verhältniss der Radicale zu den Typen. Bleibt man bei dem ersten Typus stehen und erinnert sich, dass die zu diesem Typus gehörenden Verbindungen zusammengesetzt sind, als wenn Wasserstoff durch gleichwerthige Radicale ersetzt wäre; so hat man für einbasische ($\overset{\prime}{R}$), zweibasische ($\overset{\prime\prime}{R}$) und dreibasische Radicale ($\overset{\prime\prime\prime}{R}$) Verbindungen von der Form $\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{R}\\ H\end{matrix}\right\}$, $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{R}\\ H_2\end{matrix}\right\}$, $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{R}\\ H_3\end{matrix}\right\}$. Da nun nach dem Gesetz der paaren Atomzahlen die Summe der Atomzahlen des H, N u. s. w. in der ganzen Verbindung, also in $\overset{\prime}{R} + H$, $\overset{\prime\prime}{R} + H_2$, $\overset{\prime\prime\prime}{R} + H_3$ eine paare ist, und durch Abzug einer paaren Zahl von einer paaren wieder eine paare, durch Abzug einer unpaaren von einer paaren aber eine unpaare Zahl erhalten wird, so muss $(\overset{\prime}{R} + H) - H = \overset{\prime}{R}$ unpaare, $(\overset{\prime\prime}{R} + H_2) - H_2 = \overset{\prime\prime}{R}$ paare und $(\overset{\prime\prime\prime}{R} + H_3) - H_3 = \overset{\prime\prime\prime}{R}$ unpaare Atomzahlen enthalten.

§. 7. *Rationelle Formeln und Constitution der Verbindungen.* — Die chemischen Eigenschaften einer Verbindung hängen ab von den Bestandtheilen derselben, den *Radicalen* (einfachen und zusammengesetzten), und von der Gruppirung der Radicale in der Verbindung, von den *Typen.* Durch die rationellen Formeln suchen wir uns ein Bild von der Verbindung zu machen, welches möglichst vollständig die chemischen Eigenschaften der Verbindung wiedergiebt,

also die Radicale und Gruppirung derselben erkennen lässt. Wir bringen aber die Radicale und ihre Gruppirung aus den Metamorphosen der Verbindungen in Erfahrung, die rationellen Formeln sind daher genau genommen nur Umsetzungsformeln, welche die Metamorphosen der Verbindungen ausdrücken.

Versteht man nun unter Constitution der Verbindung die Gruppirung der Bestandtheile, so lange die Verbindung in Ruhe ist, so kann diese aus den Metamorphosen der Verbindung allein, d. h. aus dem Verhalten der Verbindung, wenn sie aus dem Zustand der Ruhe herausgetreten ist, nicht abgeleitet werden. Es ist dazu noch ein vergleichendes Studium der physikalischen Eigenschaften der Verbindung erforderlich. Verzichtet man darauf, in den rationellen Formeln eine Andeutung der Constitution zu geben, so ist es dann auch erlaubt, einer Verbindung verschiedene rationelle Formeln beizulegen, wenn dadurch die eine oder andere Reihe der Metamorphosen besser ausgedrückt wird; soll aber die Formel zugleich Constitutionsformel sein, so sind mehrere Formeln widersinnig, denn in der in Ruhe befindlichen Verbindung kann natürlich nur *eine* Gruppirung der Elemente sattfinden.

Es ist von *Gerhardt* selbst und von vielen anderen Chemikern besonderes Gewicht darauf gelegt, dass die jetzt gebräuchlichen Formeln nichts weiter als Umsetzungsformeln, keine Constitutionsformeln sein sollen. Mir scheint, man unterschätzt die Formeln, wenn man sie nur in diesem Sinne nimmt, eben so sehr, als man sie überschätzt, wenn man sie schon für den unzweifelhaft richtigen Ausdruck der Constitution der Verbindungen nimmt. Sie sind aus den Metamorphosen der Körper abgeleitet, welche abhängig sind von dem einwirkenden Reagens und von der Constitution des Körpers, auf welchen das Reagens einwirkt. Wegen dieser Abhängigkeit der Metamorphosen von der Constitution ist es auch erlaubt, aus jenen Schlüsse auf diese zu ziehen. Entwickelt z. B. ein stickstoffhaltiger Körper mit Kali gekocht kein Ammoniak, verpufft aber beim Erhitzen, so nehmen wir in vielen Fällen darin die auch in der Salpetersäure vorkommende Atomgruppe NO_2 an; entwickelt dagegen ein anderer beim Kochen mit Kali Ammoniak und trägt man vielleicht noch einigen anderen Zersetzungen Rechnung, so nehmen wir den Stickstoff in näherer Verbindung mit Wasserstoff darin an. Hier schliesst man also offenbar aus bestimmten Zersetzungen auf die Gruppirung einiger Elemente. Oder behandelt man eine Verbindung $C_3H_6O_2$ mit Kali und zerfällt sie in Holzgeist und Essigsäure, eine andere gleich zusammengesetzte bei gleicher Behandlung in Weingeist und Ameisensäure, so schliesst Jeder daraus, dass in der einen dieselben Atomgruppen wie im Holzgeist und der Essigsäure, in der andern wie im Weingeist und der Ameisensäure vorkommen u. s. w. Es lassen sich noch unzählige Beispiele aufführen, dass bis zu einem gewissen Grade aus den Zersetzungen Schlüsse auf die Constitution gezogen werden können und dass alle Chemiker diese Schlüsse wirklich ziehen. Man kann noch hinzufügen, dass physikalische Eigenschaften wie Siedepunkt, specifisches Volumen, so weit schon vergleichende Untersuchungen darüber vorliegen, den rationellen Formeln der meisten Verbindungen nicht widersprechen, sondern vielmehr zur Bestätigung dienen. Mehrere rationelle Formeln darf man daher nur mit grösster Vorsicht anwenden. Berücksichtigt man, dass das zusammengesetzte Radical selbst veränderlich ist und sich bei einer ganzen Reihe von Reactionen auf *dieselbe Weise* umsetzen kann, so verschwindet in sehr vielen Fällen die Nothwendigkeit, mehrere rationelle Formeln für eine Verbindung in Gebrauch zu ziehen.

§. 8. *Isomerie.* — Organische Verbindungen, welche bei gleicher procentischer Zusammensetzung verschiedene physikalische und chemi-

sche Eigenschaften besitzen, nennt man isomer. — In vielen Fällen müssen wir aus diesen Eigenschaften auf verschiedene Radicale und Gruppirung derselben (Typen) in den isomeren Verbindungen schliessen, ihnen also verschiedene rationelle Formeln geben: z. B. gleiche empirische Formel $Ꞓ_3 H_6 Ꝋ$ haben Propylaldehyd und Allylalkohol; ihre rationellen Formeln sind aber

$$\left.\begin{matrix}Ꞓ_3 H_5 Ꝋ \\ H\end{matrix}\right\} \quad \text{und} \quad \left.\begin{matrix}Ꞓ_3 H_5 \\ H\end{matrix}\right\} Ꝋ.$$

Propylaldehyd. Allylalkohol.

Oder die isomeren Verbindungen gehören demselben Typus an besitzen aber verschiedene Radicale, z. B.:

$$\left.\begin{matrix}Ꞓ_3 H_5 Ꝋ \\ H\end{matrix}\right\} Ꝋ, \quad \left.\begin{matrix}Ꞓ H Ꝋ \\ Ꞓ_2 H_5\end{matrix}\right\} Ꝋ, \quad \left.\begin{matrix}Ꞓ_2 H_3 Ꝋ \\ Ꞓ H_3\end{matrix}\right\} Ꝋ.$$

Propionsäure. Ameisensäure-Aethyläther. Essigsäure-Methyläther.

Bei anderen isomeren Verbindungen lässt sich jedoch nach unseren jetzigen Kenntnissen weder in den Radicalen noch in dem Typus Verschiedenartigkeit nachweisen, z. B.:

$$\left.\begin{matrix}Ꞓ_6 H_8 Ꝋ_6 \\ H_2\end{matrix}\right\} Ꝋ_2; \quad \left.\begin{matrix}Ꞓ_5 H_4 Ꝋ_2 \\ H_2\end{matrix}\right\} Ꝋ_2.$$

Zuckersäure und Schleimsäure. Citraconsäure Itaconsäure und Metaconsäure.

Diese Verbindungen nennt man wohl isomer im engern Sinne. Besitzen die Verbindungen bei gleicher procentischer Zusammensetzung verschiedene Moleculargrösse, so werden sie polymer genannt; entweder sind die Formeln dieser Verbindungen dann Vielfache von einander, z. B.:

$$Ꞓ_2 H_4 Ꝋ \quad \text{und} \quad Ꞓ_4 H_8 Ꝋ_2,$$

Aldehyd. Essigäther.

oder sie lassen sich von einer einfachern Formel durch Multiplication mit einer ganzen Zahl ableiten, z. B.:

$Ꞓ_2 H_4$, Elayl $= 2\ (Ꞓ H_2)$
$Ꞓ_3 H_6$, Propylen $= 3\ (Ꞓ H_2)$
$Ꞓ_4 H_8$, Butylen $= 4\ (Ꞓ H_2)$
$Ꞓ_5 H_{10}$, Amylen $= 5\ (Ꞓ H_2)$

u. s. w.

§. 9. Chemische Metamorphosen*). — Von der Art und Weise, wie die Verbindungen und Zersetzungen bei den Körpern vor sich gehen, kann man sich folgende Vorstellung machen: Findet Einwirkung zwischen zwei Molecülen Statt, so lagern sie sich zunächst

*) Laurent, Méthode de Chimie pag. 202. Gerhardt, Traité de Chimie. T. IV. pag. 566. Kekulé, Ann. 106, 137. Den hier ausgesprochenen Ansichten bin ich vorzugsweise gefolgt.

vermöge der chemischen Affinität an einander und bleiben zu einem Molecül vereinigt, wenn dieses unter den obwaltenden Umständen bestehen kann. Zuweilen haben wir keinen Grund, bei dieser Aneinanderlagerung eine Umsetzung der Radicale in der Verbindung anzunehmen; wir haben dann den Fall einer Vereinigung durch directe Addition. Beispiele hierfür sind Vereinigung von NH_3 und HCl zu NH_4Cl, von PCl_3 und Cl_2 zu PCl_5, von $\text{Ȼ}''\Theta$ und Cl_2 zu $\text{Ȼ}\Theta Cl_2$ u. s. w. Einige dieser Verbindungen zerfallen — wie aus der Dampfdichte folgt — in höherer Temperatur wieder in beide Bestandtheile, z. B. NH_4Cl, PCl_5 u. s. w.

In anderen Fällen, wo ebenfalls beide Molecüle sich zu einem vereinigen, liegt der Grund in der Umlagerung eines mehratomigen Radicals. Dieses geschieht z. B. wenn die Anhydride oder Imide zweibasischer Säuren sich mit Wasser zu den eigentlichen Säuren oder Aminsäuren vereinigen, z. B.:

$$S''\Theta_2,\Theta + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta = \begin{matrix}H\\S''\Theta_2\\H\end{matrix}\begin{matrix}\}\Theta\\ \\ \}\Theta\end{matrix};$$

Schwefelsäure-anhydrid. — Schwefelsäure.

$$\left.\begin{matrix}\text{Ȼ}_4H_4''\Theta_2\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta = \begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}N\\ \left.\begin{matrix}\text{Ȼ}_4H_4''\Theta_2\\H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}.$$

Succinimid. — Succinaminsäure.

Auch diese Verbindungen zerfallen oft in höherer Temperatur wieder in beide Bestandtheile, Schwefelsäure z. B. wieder in Anhydrid und Wasser.

In der Regel zerfällt aber das Molecül, welches man sich durch Aneinanderlagerung zweier Molecüle entstanden gedacht hat, indem sich Atome, welche vorher verschiedenen Molecülen angehörten, jetzt zu einem Molecül vereinigen; es findet in diesem Falle wechselseitige Zersetzung Statt. — Bei den wechselseitigen Zersetzungen kann aus einer gewissen Anzahl Molecüle wieder eine gleiche Anzahl entstehen; dieses geschieht dann immer, wenn gleichatomige Radicale (einatomige gegen einatomige, zweiatomige gegen zweiatomige) sich gegen einander austauschen:

$$\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}N\Theta_2\\H\end{matrix}\right\}\Theta = H_2\Theta + \left.\begin{matrix}N\Theta_2\\K\end{matrix}\right\}\Theta;$$

$$\left.\begin{matrix}\text{Ȼ}_7H_5\Theta\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N = HCl + \left.\begin{matrix}\text{Ȼ}_7H_5\Theta\\H\\H\end{matrix}\right\}N.$$

Chlorbenzoyl. — Benzamid.

Oder es entstehen mehr Molecüle als in Wirksamkeit gesetzt wurden, und zwar, wenn zwei einatomige Radicale auf ein zweiatomiges einwirken:

$$\left.\begin{matrix}\bar{C}_2H_3\bar{O}\\ H\end{matrix}\right\}\bar{O} + PCl_5 = \left.\begin{matrix}\bar{C}_2H_3\bar{O}\\ Cl\end{matrix}\right\} + PCl_3\bar{O} + HCl.$$

Essigsäure. Chloracetyl.

An mehreren Beispielen lässt sich nachweisen, dass der wechselseitigen Zersetzung eine Aneinanderlagerung vorhergeht.

Es vereinigen sich z. B. im Sonnenlicht $\bar{C}_6H_6$ und Cl_6 zu $\bar{C}_6H_6Cl_6$, bei der Destillation tritt Zerlegung in $\bar{C}_6H_3Cl_3$ und $3HCl$ ein.

$AsMe_2Cl$ (Chlorkakodyl) und $2Cl$ vereinigen sich zu $AsMe_2Cl_3$ (Dreifach Chlorkakodyl), das bei 40° bis 50° zerfällt:

$$AsMe_2Cl_3 = AsMeCl_2 + MeCl.$$

Arsenmonomethylbichlorid. Chlormethyl.

Geschehen auch die meisten Metamorphosen in Folge wechselseitiger Zersetzung, so ist dieses doch nicht bei allen der Fall und die Entstehung vieler Verbindungen ($NH_3 + HCl = NH_4Cl$; $\bar{C}_2H_4 + Cl_2 = \bar{C}_2H_4Cl_2$ u. s. w.) lässt sich nur gezwungen auf diese Reaction zurückführen.

Gerhardt (Traité de Chimie T. IV. pag. 570) ist der Ansicht, dass bei allen Metamorphosen wechselseitige Zersetzung stattfindet, und hat sie an vielen Beispielen nachgewiesen, bei welchen bei nur oberflächlicher Prüfung diese Art der Umsetzung nicht zu erkennen ist:

Zink bildet mit Salzsäure unter Wasserstoffentwicklung Chlorzink, welche Reaction gewöhnlich

$$ClH + Zn = ClZn + H$$

geschrieben wird. Die Molecüle von Zink und Wasserstoff in freiem Zustande sind — da auch Gerhardt die Molecüle aller Elemente in freiem Zustande aus 2 Atomen bestehend annimmt — ZnZn und HH, es erscheinen daher Wasserstoff und Chlorzink als Producte zweier auf einander folgender wechselseitiger Zersetzungen:

$$\text{I.}\quad ZnZn + ClH = HZn + ClZn,$$
$$\text{II.}\quad HZn + ClH = HH + ClZn.$$

Diese Anschauungsweise erklärt, weshalb Kupfer, das für sich in Salzsäure unlöslich ist, mit Zink legirt sich darin auflöst:

$$\text{I.}\quad CuZn + HCl = CuH + ClZn,$$
$$\text{II.}\quad CuH + HCl = CuCl + HH;$$

in der ersten Phase entsteht also CuH, das mit Salzsäure in CuCl und HH zerfällt.

Chlor und Wasserstoff vereinigen sich im Sonnenlichte zu Salzsäure; hier hat man aber nicht mit einer directen Addition zu thun, sondern, da die Molecüle des freien Chlors und Wasserstoffs ClCl und HH sind, mit einer wechselseitigen Zersetzung:

$$ClCl + HH = HCl + HCl.$$

Elayl und Chlor vereinigen sich zu Elaylchlorür:

$$\bar{C}_2H_4 + Cl_2 = \bar{C}_2H_4Cl_2.$$

(Nach der oben gegebenen Erklärung ist dieses ein Fall der directen Addition.) Weil aber das Elaylchlorür beim Kochen mit Kali in $\bar{C}_2H_3Cl$ und HCl zerfällt, muss man annehmen, dass die Atome des Elayls und Chlors sich umgesetzt haben zu diesen Atomgruppen, die unter den Bedingungen ihrer Bildung ver-

einigt bleiben, unter anderen Verhältnissen (Kochen mit Kali) aber zerfallen und dann erst die wechselseitige Zersetzung offenbar wird.

Cyanquecksilber zerlegt sich beim Erhitzen in Quecksilber und Cyan. Da die Molecüle des Quecksilbers und Cyans im freien Zustande HgHg und CyCy sind, so muss diese Reaction durch die Gleichung

$$\mathrm{HgCy} + \mathrm{HgCy} = \mathrm{HgHg} + \mathrm{CyCy}$$

wiedergegeben werden, welche sie als wechselseitige Zersetzung erscheinen lässt.

Das Gerhardt'sche System ist auf den Metamorphosen der Körper oder auf der wechselseitigen Zersetzung gegründet, da dieses nach dem Urheber die einzig vorkommende Zersetzung ist. Seine rationelle Formel soll die wechselseitigen Zersetzungen andeuten, welche ein Körper erleiden kann, sie soll die Atome und Atomcomplexe bezeichnen, welche durch wechselseitige Zersetzung in einen andern Körper übergeführt werden können, oder durch dieselbe Reaction in den Körper eingeführt sind: Diese Atome und Atomgruppen sind die einfachen und zusammengesetzten Radicale. Weil eine Verbindung sich zuweilen nach verschiedenen Richtungen spaltet, wodurch verschiedene Radicale zum Vorschein kommen, kann ein Körper verschiedene rationelle Formeln haben, jede ist das Bild einer Reihe wechselseitiger Zersetzungen. Auch die Typen sind Typen der wechselseitigen Zersetzung. Als Haupttypus ist das Wasser $\left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{\Theta}$ angenommen, als Nebentypen Salzsäure $\left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\\mathrm{Cl}\end{matrix}\right\}$, Wasserstoff $\left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\\mathrm{H}\end{matrix}\right\}$ und Ammoniak $\left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\\mathrm{H}\\\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{N}$. Im Typus Wasser z. B. kann man den Wasserstoff und Sauerstoff gegen andere Radicale austauschen; man bezieht alle Körper auf diesen Typus, mit welchen eine gleichartige Auswechselung vorgenommen werden kann und bei welchen die Producte dieser Umsetzung in eben solchem Verhältniss zu einander stehen, wie die aus dem Wasser durch Austausch erhaltenen Producte. Wenn man z. B. Phosphorchlorid und Phosphorsulfid auf Wasser einwirken lässt, so erhält man Salzsäure und Schwefelwasserstoff; bei Behandlung des Aethers mit denselben Stoffen entstehen Aethylchlorür und Aethylsulfür; Aethylchlorür und Aethylsulfür stehen aber in demselben Verhältniss zu einander, wie Salzsäure und Schwefelwasserstoff, der Aether muss daher auf den Typus Wasser bezogen werden.

§. 10. Mechanische Typen, Substitution, (gepaarte Verbindungen). Untersucht man, auf welche Weise eine Verbindung durch wechselseitige Zersetzung verändert wird, wie die Eigenschaften der abgeleiteten Verbindung zu den Eigenschaften der ursprünglichen Verbindung sich verhalten, und welche Theile der Verbindung von der Zersetzung betroffen werden; so wird man verschiedene Arten der wechselseitigen Zersetzung unterscheiden können.

In sehr vielen Fällen wird durch wechselseitige Zersetzung in einer Verbindung ein Radical (einfaches oder zusammengesetztes) durch ein äquivalentes Radical ersetzt, die Summe der Verwandtschaftseinheiten der näheren Bestandtheile in der Verbindung wird also nicht verändert. Alle Verbindungen — ganz abgesehen von ihrer rationellen Formel —, die in einem solchen Verhältniss zu einander stehen, dass die eine aus den anderen durch Austausch äquivalenter Radicale entstanden ist (oder entstehen kann), rechnet man zu einem mechanischen Typus*).

---

*) Dumas, J. f. pr. Ch. 20, 288. Kekulé, Ann. 105, 283.

Zu demselben mechanischen Typus gehören die folgenden Verbindungen:

$ꞒHHHH$ Methylwasserstoff,
$ꞒHHHCl$ Chlormethyl,
$ꞒHHClCl$ gechlortes Chlormethyl,
$ꞒHClClCl$ Chloroform,
$ꞒClClClCl$ Chlorkohlenstoff,
$ꞒH(NΘ_2)(NΘ_2)(NΘ_2)$ Nitroform,
$ꞒClClCl(NΘ_2)$ Chlorpikrin,
$ꞒClCl(NΘ_2)(NΘ_2)$ Marignac's Oel,
$ꞒHHH(ꞒN)$ Acetonitril,
$ꞒClClCl(ꞒN)$ Trichloracetonitril,
$Ꞓ(NΘ_2)(NΘ_2)NΘ_2(ꞒN)$ Trinitronacetonitril,
$Ꞓ(NΘ_2)BrBr(ꞒN)$ Dibromnitracetonitril,
$Ꞓ(NΘ_2)HgHg(ꞒN)$ Knallquecksilber.

In allen diesen Verbindungen ist eine gleiche Anzahl (4) näherer Bestandtheile mit $Ꞓ$ verbunden und in allen die Summe der Verwandtschaftseinheiten dieser näheren Bestandtheile (4) dieselbe.

Die Zahl der Verbindungen, welche demselben mechanischen Typus zuzutheilen sind, wird noch grösser, wenn keine Rücksicht auf die Anzahl der näheren Bestandtheile genommen wird, und man Verbindungen hineinbringt, die z. B. für zwei einatomige Radicale ein zweiatomiges enthalten; zu einem mechanischen Typus werden dann z. B. gehören $Ꞓ_2H_6Θ$, Weingeist, und $Ꞓ_2H_4Θ_2$, Essigsäure.

Durch die rationelle (typische) Formel werden in einer Verbindung die zusammengesetzten Radicale von den übrigen, dem Typus angehörenden Theilen gesondert. In der Formel der Essigsäure $\left.\begin{matrix}Ꞓ_2H_3Θ\\H\end{matrix}\right\}Θ$ ist das zusammengesetzte Radical $Ꞓ_2H_3Θ$, während H und $Θ$ typische Theile sind. Wird nun durch wechselseitige Zersetzung das zusammengesetzte Radical der Verbindung in der Art verändert, dass die im Radical mit dem Kohlenstoff verbundenen Elemente oder Atomgruppen gegen andere Elemente oder Atomgruppen, Aequivalent gegen Aequivalent, ausgetauscht werden, so nennt man diese Metamorphose Substitution; die Producte der Substitution werden Substitutionsproducte, die in der ursprünglichen Verbindung enthaltenen Radicale primäre und die durch Substitution veränderten secundäre Radicale genannt.

Da bei der Substitution der Typus bewahrt bleiben soll, zeigen die Substitutionsproducte dieselben vom Typus abhängigen Reactionen wie die ursprüngliche Verbindung, und da die zusammengesetzten Radicale in der ursprünglichen Verbindung und dem Substitutionsproduct dieselbe Anzahl auf gleiche Weise gruppirte nähere Bestandtheile enthalten, werden sie häufig bei Zersetzungen, bei welchen das zusammengesetzte Radical angegriffen wird, nach derselben Richtung zerfallen, d. h. analoge Zersetzungsproducte liefern. Mit anderen Worten: Die im Substitutionsverhältniss zu einander stehenden Verbindungen zeigen wesentlich dieselben Fundamentaleigenschaften.

Bei der Substitution werden gleichwerthige Bestandtheile gegen einander ausgewechselt, es kann daher der Austausch nur zwischen Elementen oder Atomgruppen stattfinden, die hinsichtlich ihrer Basicität zu derselben Gruppe (§. 3) gehören. Am häufigsten wird Wasserstoff substituirt, an seine Stelle treten Chlor, Brom, Jod, oder die Atomgruppe NO_2 u. s. w.; für Sauerstoff kann Schwefel (Se, Te) und für Stickstoff kann Phosphor, Arsen und Antimon eintreten. — Die Substitution kann mit Erfolg benutzt werden, um die Basicität eines Radicals — einfachen oder zusammengesetzten — zu ermitteln.

Da Chlor, Brom u. s. w. durch Substitution in das zusammengesetzte Radical treten, das aber bei nicht sehr tief eingreifenden Metamorphosen unverändert bleibt, so kann es auch nicht Wunder nehmen, dass diese Stoffe durch die gewöhnlichen Reagentien nicht nachgewiesen werden. Es fällt z. B. Silberlösung aus der Trichloressigsäure nicht Chlorsilber, sondern diese Säure bildet mit Silber ein lösliches Salz.

An folgenden Beispielen ist das Charakteristische der Substitution ersichtlich:

Essigsäure mit Chlor im Sonnenlichte behandelt wird zu Trichloressigsäure:

$$\underset{\text{Essigsäure.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O} + Cl_6 = \underset{\text{Trichloressigsäure.}}{\left.\begin{matrix}C_2Cl_3O\\H\end{matrix}\right\}O} + 3HCl.$$

Ihre Salze sind zusammengesetzt

$$\underset{\text{Essigsaures Silber.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Ag\end{matrix}\right\}O} \quad \text{und} \quad \underset{\text{Trichloressigsaures Silber.}}{\left.\begin{matrix}C_2Cl_3O\\Ag\end{matrix}\right\}O}.$$

Durch Alkalien entstehen aus den Säuren analoge Producte, Methylwasserstoff und Chloroform, von welchen das letztere wieder als Substitutionsproduct des erstern angesehen werden kann:

$$C_2H_4O_2 = CO_2 + \underset{\text{Methylwasserstoff.}}{CH_4}$$

$$C_2Cl_3HO_2 = CO_2 + \underset{\text{Chloroform.}}{CCl_3H}.$$

Benzoesäure verwandelt sich beim Erhitzen mit Salpetersäure in Nitrobenzoesäure:

$$\underset{\text{Benzoesäure.}}{\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\H\end{matrix}\right\}O} + NHO_3 = \underset{\text{Nitrobenzoesäure.}}{\left.\begin{matrix}C_7H_4(NO_2)O\\H\end{matrix}\right\}O} + H_2O.$$

Beide sind einbasische Säuren, die sich bei Destillation mit Kalk auf gleiche Art zerlegen:

$$C_7H_6O_2 = CO_2 + \underset{\text{Benzol.}}{C_6H_6}$$

$$C_7H_5(NO_2)O_2 = CO_2 + \underset{\text{Nitrobenzol.}}{C_6H_5(NO_2)}$$

Nitrobenzol ist ein Substitutionsproduct des Benzols.

Aus dem Indigblau gewinnt man bei Behandlung mit Salpetersäure eine in rothen Krystallen anschiessende Verbindung, das Isatin, $\mathrm{C_8 H_5 N O_2}$; aus diesem werden bei Behandlung mit Chlor zwei andere Producte erhalten, Chlorisatin, $\mathrm{C_8 H_4 Cl N O_2}$, und Bichlorisatin $\mathrm{C_8 H_3 Cl_2 N O_2}$, die in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften dem Isatin im höchsten Grade gleichen. Durch Destillation mit Kali werden alle drei auf gleiche Weise zersetzt, sie liefern dabei Basen, die wieder im Substitutionsverhältniss zu einander stehen:

Aus	$\mathrm{C_8 H_5 N O_2}$ Isatin.	wird erhalten	$\mathrm{C_6 H_7 N}$. Anilin.
„	$\mathrm{C_8 H_4 Cl N O_2}$ Chlorisatin.	„ „	$\mathrm{C_6 H_6 Cl N}$. Chloranilin.
„	$\mathrm{C_8 H_3 Cl_2 N O_2}$ Bichlorisatin.	„ „	$\mathrm{C_6 H_5 Cl_2 N}$. Bichloranilin.

Die Substitutionserscheinungen zeigen deutlich, dass die Rolle, welche ein Element oder Atomcomplex in einer Verbindung spielt, hauptsächlich von dem Platze abhängt, den sie in der Verbindung einnehmen. Das Anilin kann, wie aus dem letzten Beispiel hervorgeht, ein und zwei Atome Chlor für Wasserstoff aufnehmen, ohne dadurch seine basischen Eigenschaften ganz einzubüssen. Es muss aber hinzugefügt werden, dass die Eigenschaften des durch Substitution in das Radical eintretenden Elements oder Atomcomplexes nicht ganz ohne Einfluss auf die Eigenschaften der Verbindung sind. Bis zu einem gewissen Grade prägen sie ihren Charakter der Verbindung auf, und um so stärker, in je grösserer Atomzahl sie eintreten: Durch Eintritt von 1 At. Chlor in Anilin werden die basischen Eigenschaften geschwächt, die im Bichloranilin in noch geringerem Grade vorhanden sind, im Trichloranilin sogar vollständig verschwinden.

Gewisse Verbindungen als Substitutionsproducte anderer anzusehen, ist zur Erreichung einer grössern Uebersichtlichkeit in der organischen Chemie von unzweifelhaftem Vortheil, man deutet damit zugleich die Entstehung und viele Eigenschaften der Verbindung an. An objectiven Merkmalen zur Bestimmung, ob eine Verbindung das Substitutionsproduct einer andern ist, fehlt es aber, weil der Typus, der bei der Substitution unverändert bleiben soll, nichts Feststehendes ist, sondern man die Verbindungen bald auf den einen bald auf den andern Typus bezieht; und ferner über die Fundamentaleigenschaften, die sich auch bei der Substitution nicht ändern sollen, verschiedene Ansichten herrschen können. — Wie in dem Substitutionsproduct des Anilins, dem Trichloranilin, die Fundamentaleigenschaft mit Säuren Salze zu bilden, verschwunden ist, wurde vorhin gezeigt. Wie bei vielen Substitutionen auch eine Aenderung des Typus angenommen werden kann, geht namentlich aus vielen Chlor-, Brom- und Jod-Substitutionsproducten hervor. Durch Eintritt dieser mit starken Verwandtschaften begabten Stoffe für Wasserstoff ist es häufig leichter die Verbindung zu zersetzen, da den Reagentien neue Angriffspunkte geboten werden. Man kann z. B. Anwendung von der Neigung dieser Stoffe, sich mit Silber zu verbinden, machen, um sie den Substitutionsproducten durch Silbersalze zu ent-

ziehen; es entstehen dann neue Radicale, deren Basicität für Abgabe jedes Atoms Chlor, Brom oder Jod mit 1 zunimmt (§. 5). Die folgenden Producte lassen sich als Substitutionsproducte betrachten: C_3H_7Br, $C_3H_6Br_2$, $C_3H_5Br_3$, und demgemäss schreiben:

$$\left.\begin{array}{r}C_3H_7\\ Br\end{array}\right\}, \quad \left.\begin{array}{r}C_3H_6Br\\ Br\end{array}\right\}, \quad \left.\begin{array}{r}C_3H_5Br\\ Br\end{array}\right\}.$$

Propylbromür. Gebromtes Propylbromür. Zweifach gebromtes Propylbromür.

Alle enthalten nach diesen Formeln ein einatomiges Radical, da durch Substitution die Basicität des Radicals nicht geändert wird. — Das Brom wird ihnen durch Einwirkung von Silbersalzen entzogen und es bilden sich zusammengesetzte Aether 1-, 2- und 3säuriger Alkohole; dieser Reaction nach lassen sich die Verbindungen auch als die Bromüre dieser Alkohole ansehen und ihre Formeln werden dann:

$$\left.\begin{array}{r}C_3\overset{\prime}{H}_7\\ Br\end{array}\right\}, \quad \left.\begin{array}{r}C_3\overset{\prime\prime}{H}_6\\ Br_2\end{array}\right\}, \quad \left.\begin{array}{r}C_3\overset{\prime\prime\prime}{H}_5\\ Br_3\end{array}\right\}.$$

Propylbromür. Bromür des Propylglycols. Bromür des Glycerins.

Zuweilen, namentlich bei Einwirkung der Schwefelsäure, wird auch das zusammengesetzte Radical einer Verbindung in der Art geändert, dass das untheilbare zweiatomige Radical der Schwefelsäure, $\overset{\prime\prime}{S}O_2$, an die Stelle von 1 At. H tritt, z. B.:

$$\left.\begin{array}{r}C_7\overset{\prime}{H}_5O\\ H\end{array}\right\}O + \left.\begin{array}{r}\overset{\prime\prime}{S}O_2\\ H_2\end{array}\right\}O_2 = H_2O + \begin{array}{r}\left.H\right\}\\ \left.C_7\overset{\prime\prime}{H}_4O\right\}O\\ \left.\overset{\prime\prime}{S}O_2\right\}\\ \left.H\right\}O\end{array}$$

Benzoesäure. Sulfobenzoesäure.

Von der Substitution unterscheidet sich diese Reaction dadurch, dass nicht gleichwerthige Bestandtheile im Radical ausgetauscht werden; während man bei der Substitution annimmt, dass der Typus bewahrt bleibt, werden hier durch das mehratomige Radical mehrere Molecüle (Typen) zusammengehalten.

Bleiben bei wechselseitigen Zersetzungen die zusammengesetzten Radicale ungeändert und geht der Austausch in der Art vor sich, dass für den typischen Wasserstoff oder ihn vertretende Radicale andere Radicale eintreten, so entstehen zahlreiche Verbindungen — Salze, zusammengesetzte Aether, Aether, Anhydride, Amide, Anilide u. s. w. —, von welchen man die meisten unter dem Namen gepaarte Verbindungen zusammengefasst hat und die später (§. 28 u. ff.) näher durchgenommen werden.

§. 11. Homologe Reihen. — Sobald man mit einer grossen Anzahl organischer Verbindungen näher bekannt geworden war, fand man grosse Aehnlichkeit in den physikalischen und chemischen Eigenschaften zusammenfallend mit ähnlicher Zusammensetzung. Diese differirte bei gleichbleibender Atomzahl der übrigen Elemente im Kohlenstoff und Wasserstoff nur um CH_2 oder ein Vielfaches derselben, nCH_2.

Man nannte solche Verbindungen homologe Verbindungen, und als ganze Reihen derselben gefunden waren, diese homologe Reihen. Die Definition der homologen Verbindungen kann kurz so gefasst werden: Homologe Verbindungen sind die, welche ein analoges Verhalten zeigen und in der Zusammensetzung um nCH_2 differiren.

Homologe Reihen bilden z. B. folgende Verbindungen:

Holzgeist . .	$CH_4O = \left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}O$
Weingeist . .	$C_2H_6O = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$
Propylalkohol	$C_3H_8O = \left.\begin{matrix}C_3H_7\\H\end{matrix}\right\}O$
Butylalkohol	$C_4H_{10}O = \left.\begin{matrix}C_4H_9\\H\end{matrix}\right\}O$
Cetylalkohol	$C_{16}H_{34}O = \left.\begin{matrix}C_{16}H_{33}\\H\end{matrix}\right\}O$
Ameisensäure	$CH_2O_2 = \left.\begin{matrix}CHO\\H\end{matrix}\right\}O$
Essigsäure .	$C_2H_4O_2 = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O$
Propionsäure	$C_3H_6O_2 = \left.\begin{matrix}C_3H_5O\\H\end{matrix}\right\}O$
Buttersäure .	$C_4H_8O_2 = \left.\begin{matrix}C_4H_7O\\H\end{matrix}\right\}O$
Palmitinsäure	$C_{16}H_{32}O_2 = \left.\begin{matrix}C_{16}H_{31}O\\H\end{matrix}\right\}O$
Anilin	$C_6H_7N = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N$
Toluidin . .	$C_7H_9N = \left.\begin{matrix}C_7H_7\\H\\H\end{matrix}\right\}N$
Xylidin . . .	$C_8H_{11}N = \left.\begin{matrix}C_8H_9\\H\\H\end{matrix}\right\}N$
Cumidin . .	$C_9H_{13}N = \left.\begin{matrix}C_9H_{11}\\H\\H\end{matrix}\right\}N$
Cymidin . .	$C_{10}H_{15}N = \left.\begin{matrix}C_{10}H_{13}\\H\\H\end{matrix}\right\}N$

Die Aehnlichkeit in den Metamorphosen homologer Verbindungen ist so gross, dass man mit grösster Wahrscheinlichkeit aus den bekannten Metamorphosen des einen Gliedes die der sämmtlichen übrigen Glieder der Reihe voraussagen, und aus gewissen physikalischen Eigenschaften des einen Gliedes die entsprechenden der übrigen berechnen kann. Es lassen sich für die Verbindungen einer homologen Reihe allgemeine Formeln geben und die Zersetzungen wiederum durch Gleichungen mit allgemeinen Formeln ausdrücken: den drei oben beispielsweise angeführten homologen Reihen kommen die allgemeinen Formeln zu:

$C_n H_{2n+2} O$, $C_n H_{2n} O_2$, $C_n H_{2n-5} N$.
Alkohole. Säuren. Basen.

Alle Alkohole gehen unter Einfluss oxydirender Substanzen in Aldehyde über, welche Zersetzung folgende Gleichung versinnlicht:

$$\left.\begin{matrix}C_n H_{2n+1}\\ H\end{matrix}\right\} O + O = \left.\begin{matrix}C_n H_{2n-1} O\\ H\end{matrix}\right\} + H_2O.$$

Soll nach dieser Gleichung die Zersetzung des Butylalkohols durch oxydirende Einflüsse gezeigt werden, so hat man für n nur die Zahl 4 einzuführen:

$$\left.\begin{matrix}C_4 H_9\\ H\end{matrix}\right\} O + O = \left.\begin{matrix}C_4 H_7 O\\ H\end{matrix}\right\} + H_2O.$$

Butylalkohol. Butylaldehyd.

Aus der Möglichkeit, die analogen Zersetzungen homologer Verbindungen in *einer* Gleichung wiederzugeben, folgt unmittelbar der Satz, *dass bei gleichen — durch eine allgemeine Gleichung ausdrückbaren — Zersetzungen aus homologen Verbindungen wieder unter einander homologe Verbindungen entstehen.* Es werden mithin, um bei dem vorigen Beispiel stehen zu bleiben, alle aus der homologen Alkoholreihe sich bildenden Aldehyde wieder eine homologe Reihe bilden.

Die Aehnlichkeit zwischen zwei Gliedern einer homologen Reihe ist um so grösser, je näher sie sich in der Reihe stehen, d. i. je kleiner der Multiplicator n des Kohlenwasserstoffs CH_2 ist

In der oben angeführten Säurereihe $C_n H_{2n} O_2$ gleichen sich die benachbarten Glieder Ameisensäure und Essigsäure, Essigsäure und Propionsäure u. s. w., so sehr, dass schon eine genauere Prüfung ihrer Eigenschaften erforderlich ist, um sie nicht mit einander zu verwechseln; vergleicht man dagegen entfernt stehende Glieder derselben Reihe, z. B. Essigsäure und Palmitinsäure, so wird eine oberflächliche Prüfung sie kaum als homologe Verbindungen erkennen lassen, erst bei Betrachtung der dazwischen liegenden Glieder wird man einen ganz *allmäligen* Uebergang in den verschiedenen Eigenschaften bemerken.

Analyse organischer Substanzen.

§. 12. Um zu entscheiden, ob man überhaupt eine organische Verbindung unter Händen hat, genügt häufig Erhitzen derselben auf dem Platinblech, da viele dann Kohle ausscheiden. Sicherer ist immer, den *Kohlenstoff* in Form von Kohlensäure nachzuweisen. Zu dem Zwecke erhitzt man die getrocknete Substanz mit frisch geglühtem und über Schwefelsäure erkaltetem Kupferoxyd oder chromsaurem Blei in einem an einem Ende zugeschmolzenen Rohre, auf dessen offenes Ende ein mit Gasleitungsrohr versehener, gut schliessender Kork gesteckt

wird. Eine feste Verbindung wird mit diesen Stoffen innig vermischt, eine flüssige in einem offenen Röhrchen ins untere zugeschmolzene Ende des Verbrennungsrohrs gebracht, wie bei der quantitativen Analyse ausführlich beschrieben ist. Die Verbrennungsproducte leitet man in Kalkwasser, in welchem die bei der Verbrennung auftretende Kohlensäure einen Niederschlag von kohlensaurem Calcium hervorbringt. Wasserstoff wird bei diesem Versuch in Form von Wasser nachgewiesen, das sich im kältern Theil des Rohrs absetzt.

Stickstoff entweicht in der Regel beim Glühen der Substanz mit Natronkalk als Ammoniak, das entweder durch den Geruch zu erkennen ist, oder wenn es in sehr geringer Menge auftritt, in etwas reine Salzsäure geleitet und mit Platinchlorid und starkem Weingeist als Platinsalmiak gefällt wird.

Zur Auffindung von Schwefel und Phosphor wird die organische Verbindung mit einem Gemenge von reinem kohlensaurem Natrium (8 Th.) und Salpeter (1 Th.) geglüht, die weissgebrannte Masse in Wasser gelöst, mit Salzsäure übersättigt und zur Prüfung auf Schwefelsäure mit Chlorbarium, zur Prüfung auf Phosphorsäure mit überschüssigem Ammoniak und schwefelsaurem Magnesium vermischt; ein weisser Niederschlag zeigt die Gegenwart des Schwefels oder Phosphors in der organischen Substanz an.

Chlor, Brom und Jod bilden beim Glühen der organischen Substanz mit reinem kaustischem Kalk Chlor-, Brom- oder Jod-Calcium; man löst die Masse in verdünnter reiner Salpetersäure, filtrirt von ausgeschiedener Kohle und prüft das Filtrat mit Silberlösung; ein weisser oder gelblicher Niederschlag deutet auf die drei Stoffe, welche auf bekannte Weise unterschieden werden.

Sauerstoff wird nur bei der quantitativen Analyse und zwar aus dem Verlust bestimmt.

Die übrigen Grundstoffe werden nach den aus der anorganischen Chemie bekannten Methoden unmittelbar in der organischen Verbindung oder nach der Zerstörung derselben aufgesucht.

§. 13. Quantitative Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs. — Allgemein führt man diese Bestimmungen in der Art aus, dass man die gewogene Substanz mit Kupferoxyd oder chromsaurem Blei verbrennt, die Verbrennungsproducte — Wasser und Kohlensäure — in vorher gewogenen, mit Chlorcalcium und Kalilauge gefüllten Apparaten aufsammelt, ihre Menge aus der Gewichtszunahme der Apparate bestimmt und daraus den Gehalt der organischen Substanz an Kohlenstoff und Wasserstoff auf Procente berechnet.

Die Erfordernisse sind:

1. Gekörntes Kupferoxyd. Kupferhammerschlag oder salpetersaures Kupfer glüht man in einem hessischen Tiegel, bis es eine feste zusammenhängende Masse bildet, zerkleinert diese gröblich in einem Mörser und entfernt durch passende Siebe sowohl das Pulver, als auch die zu grossen Stücke; die etwa erbsengrossen Stücke, die man zur Verbrennung benutzt, werden mit rauchender Salpetersäure

befeuchtet und nochmals in einem Tiegel so stark erhitzt, dass alle Salpetersäure zerstört wird, aber kein Zusammenschmelzen erfolgt.

2. Chromsaures Blei. Man wendet es statt des Kupferoxyds an, wenn Salze der Alkalien oder alkalischen Erden verbrannt werden, weil diese Basen bei der Verbrennung mit Kupferoxyd einen Theil der Kohlensäure zurückhalten. Das vollkommen reine chromsaure Blei — bestes Chromgelb des Handels ist fast immer anwendbar — wird in einem hessischen Tiegel bis zum Zusammenschmelzen erhitzt und dann gepulvert. Schon zur Verbrennung benutztes chromsaures Blei ist nach dem Erhitzen mit etwas Salpetersäure wieder brauchbar; bei sehr schwer verbrennlichen Substanzen wird das chromsaure Blei mit $^1/_{20}$ saurem, chromsaurem Kalium gemischt.

3. Gekörntes Chlorcalcium. Marmor wird in Salzsäure gelöst, die Lösung in einer Porzellanschale zum Trocknen gebracht und der Rückstand darin so stark erhitzt, dass er eine feste aber nicht geschmolzene Masse bildet. Man stösst sie noch heiss in einem erwärmten Mörser und sondert durch Sieben die linsengrossen Stücke ab, welche bei der Analyse angewandt werden.

4. Kalilauge von 1,30 spec. Gew.

5. Kalistückchen von der Grösse einer kleinen Erbse.

6. Asbest, möglichst langfaserig.

7. Körke von der besten Sorte.

8. Verbrennungsrohr von schwer schmelzbarem, böhmischem Glase*). Ein 2 bis $2^1/_2$ Fuss langes Stück derselben reinigt man, indem ein an Bindfaden befestigtes Papier mehrere Mal hindurchgezogen wird, und lässt darauf die scharfen Kanten des einen Endes vor der Glasbläserlampe sich abrunden, mit der Vorsicht, dass das Innere des Rohrs nicht von den Verbrennungsproducten verunreinigt wird. Am andern Ende verengt man einen etwa 6 Zoll langen Theil des Rohrs

(Fig. 1.)

a b c d

vor der Lampe und giebt ihm die aus der Zeichnung (Fig. 1) ersichtliche Biegung.

9. Schiffchen aus Platinblech (Fig. 2), etwa zwei Zoll

(Fig. 2.)

lang und von solchem Durchmesser, dass es sich mit Leichtigkeit in das Verbrennungsrohr schieben lässt.

*) Zu beziehen von Josef Kavalier zu Sazava, Post: Kohljanowitz (Böhmen).

10. Glaskügelchen (Fig. 3), die etwa 0,2 bis 0,3 Gr.

(Fig. 3.)

Wasser fassen und die man aus einem Glasröhrchen vor der Lampe auszieht; auch diese müssen sich mit Leichtigkeit in das Verbrennungsrohr bringen lassen.

11. Glasröhrchen (Fig. 4), an einem Ende zugeschmolzen und ungefähr 0,3 bis 0,4 Gr. Wasser fassend; sie werden aus dünnen Glasröhren verfertigt und müssen leicht in das Verbrennungsrohr gehen.

(Fig. 4.)

12. Liebig'scher Kaliapparat (Fig. 5). Er wird mit Kalilauge (4) so weit gefüllt, dass bei etwas schräger Stellung des Apparats, wie die Zeichnung angiebt, durch *f* eingeblasene Luft die Kalilauge höchstens bis zur Hälfte in

(Fig. 5.)

(Fig. 6.)

die kleinere Kugel *d* treibt. Das Füllen geschieht durch Eintauchen des Endes *g* in das mit Kalilauge gefüllte Gefäss und Saugen an dem entgegengesetzten Ende *f*. Beide Röhrchen, *g* und *f*, müssen äusserlich und innerlich wieder vollständig mit Papier getrocknet werden.

13. U-förmig gebogenes Rohr (Fig. 6). Man füllt es mit Kalistückchen (5), bringt auf beide Enden etwas Asbest und verschliesst mit gut schliessenden Körken, durch welche rechtwinklig gebogene Glasröhren von dem Kaliber der Röhren *g* und *f* am Kaliapparat gesteckt sind; die Enden der Glasröhren werden vor der Lampe abgerundet und die beiden Körke dicht über dem Kalirohr abgeschnitten und glatt mit Siegellack überzogen.

(Fig. 7.)

14. Chlorcalciumrohr (Fig. 7), zum Auffangen des bei der Verbrennung gebildeten Wassers. In die Verengung *c* zwischen beiden

Kugeln bringt man durch Aufsaugen etwas Baumwolle, füllt mit Stückchen Chlorcalcium (3), bringt darauf wieder etwas Baumwolle und verschliesst das Rohr mit einem Kork *e*, durch welchen das Glasrohr *f*, vom Kaliber der Röhrchen *g* und *f* am Kaliapparat, gesteckt ist. Der Kork wird dicht am Chlorcalciumrohr abgeschnitten und recht glatt mit Siegellack überzogen. Die zweite Kugel *b* an diesem Chlorcalciumrohr bringt den Vortheil, dass sich hierin das meiste Wasser ansammelt, das Chlorcalcium deshalb trockner bleibt und erst nach einer grossen Anzahl Verbrennungen einer Erneuerung bedarf.

15. Zwei Chlorcalciumröhren (Fig. 8). An die eine steckt

(Fig. 8.)

man einen Kork *a*, der gut auf die Mündung des Verbrennungsrohrs (8) passt, auf die andere einen Kork, der den unter 16 beschriebenen Kolben verschliesst.

16. Kolben (Fig. 9). Er dient dazu, das gekörnte Kupferoxyd (1) noch heiss aufzunehmen, muss daher sehr gut gekühlt sein und reichlich so viel Kupferoxyd fassen können wie zur Füllung des Verbrennungsrohrs erforderlich ist. Der Hals muss etwa die Weite des Verbrennungsrohrs haben.

(Fig. 9.)

(Fig. 10.)

(Fig. 11.)

17. Saugpipette (Fig. 10). In das Loch *a* des Korks *b* müssen die Röhrchen des Kalirohrs (13) genau passen.

18. Gasometer. Er wird mit Sauerstoff gefüllt, welcher am

Ende der Verbrennung durch das Verbrennungsrohr geleitet wird, um etwa noch ausgeschiedene Kohle zu verbrennen.

19. Trockenapparat (Fig. 11). Ehe das Sauerstoffgas aus dem Gasometer in das Verbrennungsrohr tritt, wird es durch diesen Apparat zur vollständigen Entfernung des Wassers und der Kohlensäure geleitet. Das Rohr *a* wird mit dem Gasometer in Verbindung gesetzt; das Gas streicht zuerst durch den mit concentrirter Kalilauge gefüllten Liebig'schen Apparat *b*, von hier in das Probirrohr *c*, welches ein Stückchen Kalihydrat enthält und das meiste aus dem Kaliapparat fortgerissene Wasser zurückhält; es ist so angebracht, dass es sich leicht abnehmen und ausleeren lässt. Aus *c* tritt das Sauerstoffgas in die beiden U-förmigen Röhren *d* und *e*, von welchen jede 2 Fuss lang ist, und von denen man *d* mit Chlorcalcium und *e* mit Stückchen Kalihydrat füllt. Aus *m* wird es endlich durch das Rohr Fig. 12 in das Verbrennungsrohr geleitet. — Das dritte U-förmige Rohr *f*, welches zur Hälfte mit Kalistückchen, zur Hälfte mit Chlorcalcium gefüllt ist, hat den Zweck, atmosphärische Luft, die zur Verdrängung des Sauerstoffs durch das Verbrennungsrohr und die vorgelegten Apparate gesogen wird, von Wasser und Kohlensäure zu befreien.

20. Verbindungsrohr (Fig. 12), zwischen dem Trockenapparate und dem Schwanze des Verbrennungsrohrs. Der Kork *a* muss genau in die Röhren *m* und *n* des Trockenapparats passen und das Kautschukrohr *b* die Weite des Schwanzes am Verbrennungsrohr besitzen.

(Fig. 12.)

21. Verbrennungsofen und Schirme (Fig. 13 u. 14). Der aus Eisenblech verfertigte Verbrennungsofen ist $2\frac{1}{2}$ Fuss lang; seine Construction ist aus der Zeichnung zu erkennen.

(Fig. 13.)

(Fig. 14.)

(Fig. 15.)

22. Zange (Fig. 15), mit runden Spitzen, um am Ende der Verbrennung die zugeschmolzene Spitze des Verbrennungsrohrs im Kautschukrohr abzubrechen.

23. Kautschukröhren, aus vulkanisirtem Kautschuk, die über die Röhren *g* und *f* des Kaliapparats passen.

24. Seidene Schnüre, um diese Kautschukröhren zuzubinden.

Ausführung der Analyse nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehender Substanzen. — Die Substanz ist fest und wird im Platinschiffchen mit Kupferoxyd verbrannt.

Das Kupferoxyd wird in einem hessischen Tiegel schwach

geglüht, noch heiss in den Kolben (16) gefüllt und darin nach Verschliessung mit dem Chlorcalciumrohr *b* erkalten gelassen.

Nachdem mehrere gut schliessende Körke (7) für das Verbrennungsrohr (8) ausgesucht sind, schiebt man bis zur Biegung *b* frisch ausgeglühten Asbest, verschliesst die Mündung *a* mit einem Chlorcalciumrohr (15), bricht die Spitze bei *d* ab, erhitzt das ganze Rohr durch hin und her Bewegen über einer Berzelius'schen Spirituslampe und saugt dabei durch *c* Luft, bis man sicher sein kann, alle Feuchtigkeit entfernt zu haben. Man schmilzt dann die Spitze bei der Verengung *c* ab.

Das Platinschiffchen (9) wird mit Salpetersäure ausgekocht, dann ausgeglüht und gewogen; man bringt 0,2 bis 0,3 Gr. Substanz hinein und wägt wieder.

Das Füllen des Verbrennungsrohrs geschieht jetzt auf die Weise, dass man aus dem Kolben (16) eine 4 Zoll hohe Schicht Kupferoxyd, darauf das Schiffchen mit der Substanz, und dann wieder bis einen Zoll von der Mündung Kupferoxyd hineinfallen lässt; man bringt auf dieses einen ausgeglühten Asbestpfropf und verschliesst mit dem Chlorcalciumrohr (Fig. 16).

(Fig. 16.)

f e d c b a

a Asbestpfropf;
b Kupferoxyd;
c Schiffchen mit Substanz;
d Kupferoxyd;
e Asbestpfropf;
f Chlorcalciumrohr.

Das Füllen des Rohrs geschieht bei einiger Uebung in weniger als ½ Minute, das Kupferoxyd kann keine Feuchtigkeit anziehen und ein Austrocknen des gefüllten Rohrs mittelst einer Luftpumpe (wie bei anderen Methoden der Füllung geschieht) ist nicht nöthig.

Das gefüllte Verbrennungsrohr wird in den Verbrennungsofen gelegt und mit den gewogenen Apparaten versehen. — In der Mündung wird mit einem gut schliessenden und bei 110° getrockneten Kork das Chlorcalciumrohr (14) befestigt, an dieses mit einem Kautschukrohr (23) der Kaliapparat (12) so gefügt, dass die grössere Kugel *e* dem Verbrennungsrohr zugekehrt ist, und mit dem andern Ende des Kaliapparats (*g*) das Kalirohr (13) wieder durch ein Kautschukrohr verbunden; um die Kautschukröhren legt man noch seidene Schnüre (24). Die Aufstellung zeigt Fig. 17.

Um zu prüfen, ob alle Verbindungen luftdicht schliessen, bringt man eine glühende Kohle in die Nähe der Kugel *e* des wie in Fig. 5 schräg gestellten Kaliapparats; es wird dadurch etwas Luft ausgetrieben und die Kalilauge nach Entfernung der Kohle in die Kugel *e* steigen, welchen Stand sie bewahren muss, wenn alle Verbindungen schliessen.

(Fig. 17.)

Es kann jetzt zur eigentlichen Verbrennung geschritten werden. — Nachdem das Stück c des Verbrennungsrohrs, wo die Substanz liegt, durch die beiden bei m und n aufgestellten Schirme abgeschlossen ist, bringt man den übrigen Theil des Rohrs durch in den Verbrennungsofen gelegte Kohlen rasch zum Rothglühen; man hat dabei darauf zu achten, dass die Kohlen nie das Verbrennungsrohr berühren, weil an dieser Stelle sehr leicht ein Aufblasen desselben erfolgt. Die Substanz wird dann so stark erhitzt, dass sie sich verflüchtigt oder zersetzt und etwa alle 2 oder 3 Secunden eine Luftblase in den Kaliapparat tritt. Es hängt vor der Natur der Substanz ab, wie die Erhitzung

zu reguliren ist; bei flüchtigen wird man ein grösseres Stück des Rohrs durch die Schirme *m* und *n* (oder durch mehrere Schirme) kalt erhalten und nur sehr vorsichtig das Feuer in die Nähe bringen, bei nicht flüchtigen kann gleich von Anfang an stärker erhitzt werden. Die in den Kaliapparat tretenden Luftblasen sind das einzige Merkmal, nach welchem der Gang der Verbrennung beurtheilt werden kann, es ist deshalb ein unausgesetztes Beobachten desselben erforderlich.

Ist das ganze Verbrennungsrohr zum Glühen gebracht und auch unter den Schwanz *g* eine brennende Kohle gelegt, um dort condensirtes Wasser fortzutreiben, und treten nur in grösseren Pausen oder keine Luftblasen mehr in den Kaliapparat, sondern zeigt die Kalilauge vielmehr Neigung in die Kugel *e* zu steigen, so verbindet man den Schwanz *g* mit dem Trockenapparat (19) und Gasometer (18), indem das Kautschukrohr *b* (Fig. 12) darüber gezogen und der Kork *a* (Fig. 12) in das Rohr *m* (Fig. 11) gesteckt wird, bricht die Spitze des Schwanzes im Kautschukrohr *b* mit der Zange (22) ab und lässt durch Oeffnen des Hahns am Gasometer einen langsamen Strom Sauerstoff in das Verbrennungsrohr treten, das noch fortwährend im Glühen erhalten wird. Dieser bewirkt die vollständige Verbrennung der ausgeschiedenen Kohle und oxydirt zugleich das reducirte Kupferoxyd wieder; sobald man am Aufhören des lebhaften Glühens im Verbrennungsrohr und am Entflammen eines glimmenden Spahns, der an das Röhrchen *z* gehalten wird, sieht, dass hinlänglich Sauerstoff durchgeleitet ist, steckt man den Kork *a* (Fig. 12) in das Rohr *n* (Fig. 11), befestigt auf *z* die Saugpipette (17) und saugt durch alle Apparate atmosphärische Luft. — Die Verbrennung ist beendigt, die Apparate werden abgenommen, mit einem trocknen Tuch abgewischt und wieder gewogen.

Das Kupferoxyd kann ohne weitere Vorbereitungen, als nochmaliges Glühen, wenn es Gelegenheit gehabt hat, Wasser aus der Luft aufzunehmen, wieder zu neuen Verbrennungen benutzt werden und auch das Verbrennungsrohr kann nach dem Reinigen mit Salpetersäure und Austrocknen noch zu drei oder vier Verbrennungen dienen.

Auf folgende Punkte ist bei der Verbrennung besonders zu achten: Alle Verbindungen müssen gut schliessen; das Verbrennungsrohr muss so weit aus dem Ofen herausragen, dass der Kork bei *t* nicht verbrennt, aber so heiss wird, dass sich hier kein Wasser condensiren kann; die Kohlen dürfen bei der Verbrennung das Rohr nicht berühren; die Verbrennung darf nicht zu rasch geschehen, sie ist gewöhnlich in $^3/_4$ bis 1 Stunde beendigt; das Wasser muss zuletzt aus der Spitze des Schwanzes vollständig ausgetrieben werden; Sauerstoffgas muss so lange durch den Apparat geleitet werden, bis man es sicher bei *z* erkennt.

Man hat in den letzten Jahren viele Verbrennungsöfen construirt, in welchen mit Gas statt mit Kohlen verbrannt wird. Beschreibungen derselben von Hofmann finden sich Ann. 90, 235. 107, 37.

Unter Umständen treten einige Modificationen beim Füllen des Verbrennungsrohrs ein.

Wird eine Metallverbindung — Blei-, Cadmium-Salz u. s. w. — verbrannt, so wendet man statt des Platinschiffchens ein Kupferschiffchen an, welches man selbst aus dünnem Kupferblech verfertigt.

Eine unzersetzt unter 200° siedende Flüssigkeit wird in das unter 10 beschriebene Kügelchen gefüllt. Man wägt das bei *a* offene Röhrchen, erwärmt die Kugel *b* über der Spirituslampe, taucht die Spitze *a* in die zu analysirende Flüssigkeit und, wenn etwas derselben in *b* gestiegen ist, erwärmt man wieder, damit durch den Dampf der Flüssigkeit alle Luft ausgetrieben wird. Taucht man jetzt die Spitze *a* rasch in die Flüssigkeit, so füllt sich fast die ganze Kugel, man schmilzt dann bei *a* mit dem Löthrohr zu, trocknet ab und wägt. — Beim Füllen des Verbrennungsrohrs bringt man zuerst wieder eine 4 Zoll hohe Lage Kupferoxyd hinein und lässt dann das Röhrchen — nachdem man über *b* einen scharfen Feilstrich gemacht und hier im Verbrennungsrohr die Spitze abgebrochen hat — hineinfallen.

Eine über 200° siedende Flüssigkeit wird in dem offenen Röhrchen Fig. 4 gewogen und mit diesem in das Verbrennungsrohr fallen gelassen.

Muss mit chromsaurem Blei verbrannt werden, so erhitzt man dieses in einer Porzellanschale über der Berzelius'schen Lampe, lässt es unter einer Glocke neben Schwefelsäure erkalten, bringt eine 2 Zoll hohe Lage desselben in das Verbrennungsrohr, reibt die gewogene organische Substanz in einem trocknen Porzellanmörser mit so viel des Bleisalzes zusammen, dass es etwa 6 Zoll im Verbrennungsrohr einnimmt, bringt die Mischung in das Verbrennungsrohr, spült den Mörser einige Mal mit chromsaurem Blei nach, schiebt darauf einen ausgeglühten Asbestpfropf und füllt das Rohr dann vollständig mit gekörntem Kupferoxyd (Fig. 18).

(Fig. 18.)

g f c d c b a

a Asbestpfropf;
b reines chromsaures Blei;
c chromsaures Blei mit der organischen Substanz;
d chromsaures Blei, welches zum Nachspülen des Mörsers gedient hat;
e Asbestpfropf;
f Kupferoxyd;
g Asbestpfropf.

Vor der Verbrennung muss durch Aufklopfen des Rohrs ein Gang über dem chromsauren Blei erzeugt werden und bei der Verbrennung erhitzt man zuerst das Kupferoxyd zum Glühen und schreitet dann mit Auflegen der Kohlen langsam von vorn nach hinten fort. Ueberleiten von Sauerstoff am Schluss der Verbrennung ist zuweilen nöthig, wenn sich über dem chromsauren Blei am Glasrohre Kohle abgesetzt hat.

Verbrennung stickstoffhaltiger organischer Substanzen. — Es kann bei Nitroverbindungen Stickoxydgas auftreten, wel-

ches mit der Luft salpetrige Säure bildet und von der Kalilauge absorbirt wird. Um dieses zu vermeiden, füllt man einen Theil des Verbrennungsrohrs mit metallischem Kupfer, das bei der Verbrennung in vollem Glühen erhalten wird und alle Oxydationsstufen des Stickstoffs unter Abscheidung von Stickgas reducirt. — Das metallische Kupfer wird durch Reduction des gekörnten Kupferoxyds in einem Strome trocknen Wasserstoffs dargestellt; man lässt es in diesem Gase erkalten und bringt es darauf in den Kolben Fig. 9. Die Füllung des Rohrs zeigt Fig. 19.

Fig. 19.

g f e d c b a

a Asbestpfropf;
b Kupferoxyd;
c stickstoffhaltige Substanz;
d Kupferoxyd;
e metallisches Kupfer;
f Kupferoxyd;
g Asbestpfropf.

Das Verbrennungsrohr muss in diesem Falle etwas länger genommen werden. — Vor das metallische Kupfer (*e*) bringt man noch eine Lage Kupferoxyd (*f*), weil das metallische Kupfer, wenn es mit Spuren Eisen und Zink verunreinigt ist, in höherer Temperatur Kohlensäure zu Kohlenoxyd reducirt, das dann durch das glühende Kupferoxyd wieder zu Kohlensäure oxydirt wird.

Verbrennung chlor-, brom- und jodhaltiger Substanzen. — Diese Stoffe bilden bei der Verbrennung Chlor-, Brom- oder Jod-Kupfer, welche Verbindungen beim Ueberleiten des Sauerstoffs Chlor, Brom oder Jod abgeben, und indem letztere in das Chlorcalciumrohr und den Kaliapparat treten, das Resultat der Analyse unrichtig machen. Zur Vermeidung des Fehlers bringt man vorn in das Verbrennungsrohr metallisches Kupfer, das bei der Verbrennung nicht zum Glühen erhitzt, sondern nur so warm erhalten wird, dass sich hier kein Wasser verdichten kann. Mit dem Ueberleiten des Sauerstoffs am Ende der Verbrennung wird aufgehört, wenn dieses vorgelegte Kupfer anfängt sich zu oxydiren, was am Erglühen desselben erkennbar ist. — Chlor, Brom und Jod werden von dieser Lage Kupfer zurückgehalten.

Verbrennung schwefelhaltiger Substanzen. — Bei ihrer Verbrennung entsteht schweflige Säure, die in den Kaliapparat tritt und das Gewicht desselben vermehrt. — Man legt zwischen Chlorcalciumrohr und Kaliapparat ein U-förmiges Rohr (Fig. 6), das mit Bleisuperoxyd gefüllt ist, mit welchem die schweflige Säure schwefelsaures Blei bildet. Das Bleisuperoxyd wird aus Mennige mit Salpetersäure bereitet, vollständig ausgewaschen, dann so stark gepresst, dass es eine zusammenhängende Masse bildet, die in erbsengrosse Stücke zerbrochen und bei 110° vollständig getrocknet wird.

Das Füllen des Verbrennungsrohrs bei der Analyse schwefelhaltiger Substanzen geschieht ebenso, wie oben bei den nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehenden beschrieben wurde. Bei der Verbrennung hat man immer alles Wasser aus der Kugel *b* (Fig. 7) durch Erwärmung in das Chlorcalcium zu treiben, damit es nicht schweflige Säure zurückhält.

Beispiel für die Berechnung des Procentgehalts aus den Resultaten der Analyse.

0,254 Gr. Essigsäure lieferten 0,372 Gr. Kohlensäure und 0,153 Gr. Wasser.

0,372 Gr. Kohlensäure enthalten $\frac{0,372 \times 3}{11} = 0,1016$ Gr. C.

0,153 „ Wasser „ $\frac{0,153}{9} = 0,017$ Gr. H.

Mithin enthält die Essigsäure

$\frac{0,1016 \times 100}{0,254} = 40,0$ Proc. Kohlenstoff, und

$\frac{0,017 \times 100}{0,254} = 6,7$ Proc. Wasserstoff.

§. 14. Quantitative Bestimmung des Stickstoffs. — Man scheidet ihn entweder aus der organischen Substanz in Gasform ab und misst sein Volumen, oder führt ihn in Ammoniak über und wägt dieses in Form von Platinsalmiak oder bestimmt es genauer auf massanalytischem Wege.

1. Bestimmung des Stickstoffs als Gas. — Diese Methode ist für alle stickstoffhaltigen organischen Körper anwendbar, sie muss immer angewandt werden, wenn die Substanz den Stickstoff in Form von Salpetersäure, $N\Theta_2$ oder $N\Theta$ enthält. — Bei dieser Methode verbrennt man in einem Rohr, aus welchem zuerst mit Kohlensäure alle Luft ausgetrieben ist, die organische Substanz mit Kupferoxyd, leitet die Verbrennungsproducte über glühendes Kupfer, um alle Oxydationsstufen des Stickstoffs zu reduciren, und fängt sie über Quecksilber und Kalilauge in einem graduirten Rohre auf, in welchem die Kohlensäure von der Kalilauge absorbirt wird und nur das Stickgas zurückbleibt.

Die Erfordernisse sind:

1. Magnesit. Das Mineral zerkleinert man in erbsengrosse Stücke.
2. Gekörntes Kupferoxyd. §. 13. Nr. 1.
3. Gepulvertes Kupferoxyd. Mit concentrirter Salpetersäure befeuchteter Kupferhammerschlag wird in einem hessischen Tiegel bis zur vollständigen Zerstörung der Salpetersäure geglüht und dann zum feinsten Pulver zerrieben.
4. Metallisches Kupfer. §. 13.
5. Asbest. §. 13. Nr. 6.
6. Körke. §. 13. Nr. 7.
7. Kalilauge. §. 13. Nr. 4.
8. Quecksilber. Ungefähr 20 Pfd.

9. Verbrennungsrohr. Ein 3 bis 4 Fuss langes böhmisches Rohr wird gereinigt, an dem einen Ende zugeschmolzen und an dem andern die Kanten abgerundet.

(Fig. 20.)

a

10. Gasleitungsrohr (Fig. 20). Es wird aus einer starken Glasröhre verfertigt, zur grössern Beweglichkeit in der Mitte (*a*) durchschnitten und beide Stücke wieder mit einem Kautschukrohr verbunden.

11. Graduirtes Glasrohr (Fig. 21). Am besten lässt man es auf der Glashütte aus starkem Glase verfertigen, bei *a* zuschmelzen und das offene Ende *b* so abschleifen, dass es mit einer mattgeschliffenen Glasplatte (12) luftdicht verschlossen werden kann. Bei einer Länge von etwa 18 Zoll muss es 150 bis 200 Cc. fassen. Man versieht es mit einer genauen Cubikcentimeter-Theilung oder trägt eine beliebige Theilung auf, deren entsprechender räumlicher Inhalt mit Quecksilber ausgemessen und mittelst einer danach entworfenen Tabelle auf Cubikcentimeter reducirt wird. Die Scala wird am zugeschmolzenen Ende angefangen, so dass der erste Theilstrich bei *a* mit 1, der folgende mit 2 u. s. f. bezeichnet wird.

12. Mattgeschliffene Glasplatte zur Verschliessung des getheilten Rohrs (11).

13. Kleine Quecksilberwanne (Fig. 22). Sie wird aus Porzellan verfertigt und muss etwa 1 Liter fassen. Statt ihrer kann auch eine starke Porzellanreibschale benutzt werden.

(Fig. 21.)

a
1
2
3
4
5
b

(Fig. 22.)

(Fig. 23.)

(Fig. 24.)

14. Starke Klammer (Fig. 23), um das mit Quecksilber gefüllte Rohr (11) aufrecht zu halten.

15. Pipette (Fig. 24). Sie dient dazu, Kalilauge (7) in das mit Quecksilber gefüllte Rohr (11) zu bringen.

(Fig. 25.)

16. Glascylinder (Fig. 25), von der Höhe der getheilten Glasröhre (11) und 3 Zoll im Durchmesser.

17. Verbrennungsofen (§. 13. Fig. 13). Er muss so lang wie das Verbrennungsrohr (*a*) sein.

Ausführung der Stickstoffbestimmung. — Aus der untenstehenden Zeichnung (Fig. 26) ist die Füllung des Verbrennungsrohrs abzunehmen: 6 Zoll Magnesit, Asbestpfropf (*a*), 4 Zoll gekörntes Kupferoxyd, Asbestpfropf (*b*), 1 Zoll gepulvertes Kupferoxyd, 6 Zoll Mischung der gewogenen Substanz mit gepulvertem Kupferoxyd, 3 Zoll gepulvertes Kupferoxyd, zum Ausspülen des Porzellanmörsers benutzt, Asbestpfropf (*c*), 6 Zoll gekörntes Kupferoxyd, 8 Zoll metallisches Kupfer, 8 Zoll gekörntes Kupferoxyd*), Asbestpfropf (*d*), gutschliessender Kork mit Gasleitungsrohr.

(Fig. 26.)

Ist die organische Substanz fest, so wird sie mit dem gepulverten Kupferoxyd in einem Porzellanmörser innig gemischt und der Mörser, wenn diese Mischung mittelst eines weithalsigen Trichters in das Rohr geschüttet ist, nochmals mit gepulvertem Kupferoxyd nachgespült. — Bei flüssigen Substanzen wendet man zum Abwägen und Einbringen derselben in das Verbrennungsrohr die §. 13. 11 beschriebenen Glasröhrchen an. Flüchtige Substanzen mit niedrigem Siedepunkt können nicht in offenen Röhrchen in das Verbrennungsrohr gebracht werden, weil die zum Austreiben der Luft entwickelte Kohlensäure Dämpfe der flüchtigen Substanz mit fortnimmt. Man wägt die flüchtige Substanz in dünnwandigen, vollständig damit gefüllten Glaskügelchen, die man nach Austreibung der Luft sprengt, indem eine glühende Kohle da an das Verbrennungsrohr gebracht wird, wo dieses Kügelchen liegt. — Da

*) Diese Lage Kupferoxyd kann fehlen, wenn das metallische Kupfer vollkommen rein (frei von Eisen und Zink) ist.

bei diesen Stickstoffbestimmungen Wasser nicht schadet, so hat man auch keine besonderen Vorsichtsmassregeln anzuwenden, die Materialien vor der Feuchtigkeit der Luft zu schützen.

Das auf beschriebene Weise gefüllte Verbrennungsrohr wird in den Verbrennungsofen gelegt und die letzten 3 Zoll des Magnesits durch aufgelegte Kohlen erhitzt, bis die entweichende Kohlensäure alle Luft aus dem Verbrennungsrohr getrieben hat. Man prüft dieses, indem man von dem entweichenden Gase eine Probe in einem mit Quecksilber gefüllten Röhrchen aufsammelt und dann Kalilauge hinzubringt, welche das Gas vollständig absorbiren muss; in $^1/_2$ Stunde wird dieser Punkt in der Regel erreicht sein.

Man erhitzt jetzt den zwischen *a* und *b* und zwischen *c* und *d* liegenden Theil des Rohrs zum vollen Glühen, dann allmälig die Mischung der Substanz mit dem Kupferoxyd, langsam von *c* nach *b* mit dem Erhitzen fortschreitend, und wenn auch dieser Theil vollständig glüht und alle organische Substanz verbrannt ist, treibt man durch Erhitzen der letzten Hälfte des Magnesits alles Stickgas aus der Röhre.

Die Verbrennungsproducte werden über Quecksilber und Kalilauge in dem getheilten Rohre aufgesammelt, das man nach vollendeter Verbrennung noch eine Stunde stehen lässt, damit sicher alle Kohlensäure von der Kalilauge absorbirt wird. Es wird dann mit einem mit Quecksilber gefüllten Schälchen aus der Quecksilberwanne herausgehoben, in eine grosse Schale mit Wasser gestellt, damit Quecksilber und Kalilauge herausfliessen, und aus dieser in den mit Wasser gefüllten Cylinder (16) gebracht, in welchem man es mehrere Stunden stehen lässt und das Gasvolumen abliest, wie weiter unten besprochen wird.

(Fig. 27.)

c b

Die Aufstellung des ganzen Verbrennungsapparats wird wohl aus der Zeichnung Fig. 27 schon ohne Erklärung deutlich sein.

Das Füllen des getheilten Rohrs mit Quecksilber geschieht mittelst eines langen, bis auf den Boden des Rohrs gesenkten Trichterrohrs (Fig. 28); sollten noch einige Luftblasen an den Wänden haften, so müssen diese mit einem Eisendraht oder Glasstab losgestossen werden. Auf das bis zum Ueberlaufen gefüllte Rohr legt man eine mattgeschliffene Glasplatte, drückt dieselbe fest an und senkt das umgedrehte Rohr in die Quecksilberwanne. — Um die Kalilauge hineinzubringen, saugt man diese in die Pipette (Fig. 24), verschliesst die obere Oeffnung mit dem Finger und führt die umgebogene Spitze in das Quecksilber unter den Rand des getheilten Rohrs; beim Lüften des Fingers wird die Kalilauge aufsteigen (Fig. 29).

(Fig. 28.) (Fig. 29.)

Bei der Verbrennung hat man darauf zu sehen, dass das metallische Kupfer und auch das vor demselben liegende Kupferoxyd immer im vollen Glühen ist. Das nicht chemisch reine glühende Kupfer reducirt nicht nur Stickoxyd, sondern auch Kohlensäure zu Kohlenoxyd, wie schon §. 13 erwähnt wurde; wird letzteres nun nicht wieder von dem Kupferoxyd zu Kohlensäure oxydirt, so mengt es sich dem gasförmigen Stickgas bei und man erhält durch die Analyse ein ganz unrichtiges Resultat. — Ferner ist zu beachten, dass man am Ende der Verbrennung die Stelle des Rohrs, wo die Mischung der Substanz mit dem Kupferoxyd liegt, recht stark glüht, damit nicht stickstoffhaltige Kohle unverbrannt bleibt.

Wenn das getheilte Rohr in dem Cylinder mit Wasser so lange gestanden hat, dass das Gas im Rohr die Temperatur des Wassers besitzt, hebt man das Rohr so weit heraus, dass das Wasser in ihm und in dem Cylinder sich auf gleichem Niveau befindet, liest an der Theilung das Volumen des Gases ab und notirt dieses, sowie die Temperatur des Wassers und den Barometerstand. Aus diesen Daten und aus der für bestimmte Temperaturen in Millimetern ausgedrückten Spannkraft des Was-

serdampfes*) berechnet man das Gewicht (G) des Stickstoffs in Grammen nach folgender Formel:

$$G = \frac{V.(b - w)}{760\,(1 + 0{,}00367\,t)} \times 0{,}0012562,$$

in welcher

V = Volumen des Stickstoffs in Centimetern,
b = Barometerstand in Millimetern,
w = Spannung des Wasserdampfes in Millimetern bei der Temperatur t,
t = Temperatur des Wassers in Graden der 100theiligen Scala,
0,0012562 Gr. das Gewicht von 1 Cc. Stickstoff bei 0° und 760 Mm. Barometerstand

ausdrücken.

Bei dieser Bestimmung des Stickstoffs müssen die Grammengewichte, welche zum Abwägen der Substanz dienen, genau 1 Gramm (1 Gr. = 1 Cc. Wasser) schwer sein.

Beispiel. 0,187 Gr. Nitranilin ($Є_6H_6N_2Θ_2$) lieferten 32,2 Cc. Stickgas bei 13° unter 745 Mm. Druck gemessen; es ist also

V = 32,2 Cc.,
b = 745 Mm.,
w = 11,16 Mm.,
t = 13°;

mithin

$$G = \frac{32{,}2\,(745 - 11{,}16)}{760\,(1 + 0{,}00367 \times 13)} \times 0{,}0012562$$

$$= 0{,}03796 \text{ Gr. Stickstoff} = \frac{0{,}03796 \times 100}{0{,}187} = 20{,}3 \text{ Proc. Stickstoff.}$$

Bestimmung des Stickstoffs als Ammoniak. — Die gewogene Substanz wird innig mit Natronkalk gemengt und in einem Verbrennungsrohr geglüht; das hierbei sich bildende Ammoniak leitet man

---

*) Spannkraft des Wasserdampfes in Millimetern, w, bei der Temperatur t°.

t°	w	t°	w
1	4,94	16	13,53
2	5,30	17	14,42
3	5,68	18	15,35
4	6,09	19	16,34
5	6,53	20	17,39
6	6,99	21	18,49
7	7,49	22	19,65
8	8,01	23	20,88
9	8,57	24	22,18
10	9,16	25	23,55
11	9,79	26	24,98
12	10,45	27	26,50
13	11,16	28	28,10
14	11,90	29	29,78
15	12,70	30	31,54

in ein gemessenes Volumen titrirter Schwefelsäure und bestimmt mit titrirter Natronlauge den Theil, welcher nicht von Ammoniak neutralisirt wurde, oder man leitet das Ammoniak in Salzsäure und fällt es daraus als Platinsalmiak.

Die Erfordernisse sind:

1. Natronkalk. In concentrirte Natronlauge wird so viel Aetzkalk getragen, dass auf 2 Th. des letztern 1 Th. Natronhydrat kommt; die Masse bringt man in einem eisernen Kessel zur Trockne, erhitzt sie dann in einem hessischen Tiegel zum schwachen Rothglühen, pulvert sie und bewahrt sie in gut verschlossenen Gefässen auf.

2. Asbest, gut schliessende Körke, Zange, Saugpipette, Verbrennungsofen.

3. Verbrennungsrohr aus böhmischem Glase, etwa 18 Zoll lang, am offenen Ende die Kanten abgerundet, am andern Ende in eine Spitze ausgezogen (Fig. 30).

(Fig. 30.)

4. Varrentrapp-Will'scher Kugelapparat (Fig. 31). Jede der Kugeln *a* und *b* muss ungefähr 20 Cc. fassen können.

(Fig. 31.)

5. Mohr'sche Bürette.

6. Verdünnte Schwefelsäure von bekanntem Gehalt (z. B. 1 Cc. = 0,02 Schwefelsäure enthaltend).

7. Natronlauge, deren Concentration im Verhältniss zur Schwefelsäure bekannt ist (z. B. 1 Cc. Natronlauge 1 Cc. der verdünnten Schwefelsäure neutralisirend).

Ausführung der Stickstoffbestimmung. — Die Füllung des Verbrennungsrohrs geschieht in folgender Weise (Fig. 32 a. f. S.): Asbestpfropf (*a*), 2 Zoll reiner Natronkalk, 6 Zoll der mit dem Natronkalk in einer Reibschale innig gemischten Substanz, 4 Zoll Natronkalk, mit welchem die Reibschale ausgespült ist, 5 Zoll reiner Natronkalk, Asbestpfropf (*b*). Man öffnet durch Aufklopfen des Rohrs einen Gang über dem Natronkalk und befestigt in der Mündung mittelst eines gut schliessenden Korks den mit 15 Cc. der verdünnten Schwefelsäure gefüllten Kugelapparat. Um letztern zu füllen, bringt man 15 Cc. der verdünnten Schwefelsäure in ein Becherglas, taucht die Spitze *c* (Fig.

31) in dieselbe und saugt bei *d*; den an der Spitze *c* hängen bleibenden Tropfen spült man wieder in das Becherglas und lässt es bedeckt bis zur Beendigung der Verbrennung stehen. — Flüssige Substanzen werden in Röhrchen (§. 13. Nr. 10 u. 11) in den Natronkalk gebracht.

(Fig. 32.)

Das so vorbereitete Rohr wird in dem Verbrennungsofen erhitzt, indem man zuerst den vor und hinter der Mischung befindlichen Natronkalk und darauf die Mischung selbst zum vollen Glühen bringt, mit dem Auflegen der Kohlen langsam von *c* nach *d* fortschreitend; sobald die Schwefelsäure im Kugelapparat in die dem Verbrennungsofen zugekehrte Kugel steigt, muss dem Rohr die stärkste Hitze gegeben werden, welche man im Verbrennungsofen hervorbringen kann; wenn auch bei dieser keine Gase mehr durch die Schwefelsäure streichen, bricht man die Spitze *d* ab und saugt mit einer auf *c* gesteckten Saugpipette Luft durch das Rohr.

Der Kugelapparat wird jetzt abgenommen, der Inhalt in das Becherglas gebracht, in welchem zu Anfang die 15 Cc. Schwefelsäure enthalten waren, und der Apparat noch mehrere Mal mit Wasser nachgespült. Die Flüssigkeit färbt man mit einigen Tropfen Lackmus roth und titrirt sie endlich mit der Natronlauge (7).

Wenn der Kugelapparat statt mit titrirter Schwefelsäure mit Salzsäure gefüllt ist, so wird diese nach vollendeter Verbrennung in ein Porzellanschälchen geschüttet, überschüssiges Platinchlorid zugesetzt und im Wasserbade zur Trockne gebracht. Den Rückstand wäscht man auf einem Filter mit Aetherweingeist aus und bestimmt den Platinsalmiak auf bekannte Weise.

Beispiel. Man hat 0,196 Gr. Oxamid ($\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$) mit Natronkalk geglüht und 15 Cc. verdünnte Schwefelsäure, die 0,02 Gr. Schwefelsäure im Cc. enthält, in den Kugelapparat gebracht; 1 Cc. der Natronlauge sättigt 1 Cc. dieser Schwefelsäure. — Nach der Verbrennung sind zur vollständigen Neutralisation der Schwefelsäure noch 4 Cc. Natronlauge erforderlich gewesen, das aus dem Oxamid entwickelte Ammoniak hat also 11 Cc. der Schwefelsäure neutralisirt; 1 Cc. der letztern entspricht 0,00571 Gr. Stickstoff, also entsprechen 11 Cc. 0,0628 Gr. Stickstoff und im Oxamid sind $\frac{0,0628 \times 100}{0,196} = 32,0$ Proc. N enthalten.

Dieselbe Menge Oxamid hat 0,9958 Gr. Platinsalmiak geliefert, woraus sich $\frac{7 \times 0,9958}{112} = 0,0628$ Gr. oder 32,0 Proc. N berechnen.

§. 15. Quantitative Bestimmung des Chlors, Broms oder Jods. — Die organischen Substanzen werden mit kaustischem

Kalk geglüht, wobei Chlor-, Brom- oder Jod-Calcium entstehen; man löst den Kalk in Salpetersäure und fällt aus der Lösung Chlor, Brom oder Jod mit salpetersaurem Silber.

Die Erfordernisse sind:

1. Reiner kaustischer Kalk. Marmor oder Kalkspath wird in einem hessischen Tiegel, dessen Boden durchbohrt ist, stark geglüht; nach dem Erkalten wird der Kalk zum Pulver gelöscht und dann nochmals in demselben Tiegel stark geglüht, bis eine Probe mit Säuren nicht oder nur noch wenig aufbraust. Man bewahrt den Kalk in gut verschlossenen Gläsern auf. Die Lösung desselben in reiner Salpetersäure darf keinen Niederschlag mit Silberlösung geben.

2. Verbrennungsrohr aus böhmischem Glase, von kleinem Durchmesser und 12 bis 16 Zoll lang. Man kann ein gewöhnliches Verbrennungsrohr vor der Lampe verengen (Fig. 33).

(Fig. 33.)

3. Verbrennungsofen.

4. Ein Literkolben und eine Halb-Literflasche.

Ausführung der Analyse. — Die Füllung des Rohrs ist (Fig. 33): Reiner Kalk 1 Zoll (a — b), Mischung des Kalks mit der Substanz 6 Zoll (b — c), reiner Kalk 6 Zoll (c — d). — Flüssigkeiten werden in Röhrchen (§. 13) in den Kalk gebracht.

Es wird zuerst das Rohr zwischen c und d im Verbrennungsofen zum vollen Glühen gebracht und dann allmälig von c nach a mit dem Anlegen der Kohlen fortgefahren.

Kann man annehmen, dass die organische Substanz vollständig zersetzt ist, so lässt man erkalten und bringt den Inhalt des Rohrs ohne Verlust in den Literkolben, den man vorher zur Hälfte mit reinem Wasser gefüllt hat; es wird chlorfreie Salpetersäure bis zur Lösung hinzugesetzt, der Literkolben bis zur Marke mit destillirtem Wasser gefüllt und nach dem Zukorken tüchtig umgeschüttelt. Man setzt jetzt auf die Halb-Literflasche einen ziemlich grossen Trichter mit faltigem Filter, giesst dasselbe aus der Literflasche einmal voll und benutzt die durchgelaufene Flüssigkeit zum Ausspülen der Halb-Literflasche, in die darauf bis zur Marke die Kalklösung filtrirt wird; letztere wird endlich in ein Becherglas gebracht, mit Silberlösung gefällt und an einem dunklen Orte 24 Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit hat sich das Chlorsilber (Bromsilber oder Jodsilber) so vollständig abgesetzt, dass die überstehende Flüssigkeit grösstentheils abgehebert werden kann; der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und nach dem Trocknen auf bekannte Weise gewogen.

Verfährt man auf angegebene Weise und filtrirt von der ganzen Kalklösung die Hälfte ab, so hat man nicht nöthig die Kohle, welche sich immer beim Glühen der organischen Substanzen mit Kalk abscheidet, auszuwaschen.

Beispiel. Es sind 0,215 Gr. Chlorbenzoesäure ($Є_7 H_5 Cl Θ_2$) mit Kalk geglüht und aus dem halben Liter der Kalklösung 0,0987 Gr. Chlorsilber gefällt; die ganze Menge der Kalklösung würde also 0,1974 Gr. Chlorsilber geliefert haben, welche 0,0488 Gr. Chlor enthalten; mithin enthält die Chlorbenzoesäure $\frac{0{,}0488 \times 100}{0{,}215} = 22{,}7$ Proc. Chlor.

Stickstoffhaltige organische Substanzen liefern leicht beim Glühen mit Kalk Cyancalcium, der Silberniederschlag wird dann aus einem Gemenge von Chlor und Cyansilber bestehen; man schmilzt ihn in diesem Falle bis zur Zerstörung des Cyans, reducirt mit Zink und Schwefelsäure und fällt aus dem Filtrat das Chlor wieder mit Silberlösung.

§. 16. Quantitative Bestimmung des Schwefels. — Die organische Substanz wird mit einem Gemenge von Soda und Salpeter geglüht, die weissgebrannte Masse in Salzsäure gelöst und mit Chlorbarium die Schwefelsäure gefällt.

Die Erfordernisse sind:

1. Vollkommen reine wasserfreie Soda und Salpeter, die man in dem Verhältniss 1 Th. Salpeter auf 7 bis 8 Th. Soda zusammenreibt. — Es ist schwierig, beide Salze vollkommen frei von Schwefelsäure zu erhalten; die im Handel vorkommenden reinsten Sorten geben in der Regel, wenn man etwa 20 Gr. in reiner Salzsäure löst und mit Chlorbarium fällt, nach einigen Stunden einen Niederschlag von schwefelsaurem Barium, der 0,01 bis 0,02 Gr. wiegt. Man bereitet sich, wenn die Salze nicht vollkommen frei von Schwefel sind, eine grössere Menge des Gemisches in oben angegebenem Verhältniss, bestimmt in einer gewogenen Menge (etwa 10 Gr.) den Schwefel und bringt diesen dann bei der Schwefelbestimmung der organischen Substanz (wozu natürlich auch eine gewogene Menge der Salze genommen werden muss) in Abzug.

2. Verbrennungsrohr aus böhmischem Glase, von derselben Form wie das zur Chlorbestimmung benutzte.

3. Verbrennungsofen.

Ausführung der Schwefelbestimmung. — In das Verbrennungsrohr bringt man 2 Zoll der reinen Salze (Soda und Salpeter), darauf 6 Zoll der Mischung mit der gewogenen organischen Substanz und hierauf wieder 6 Zoll der reinen Salze; durch Aufklopfen wird ein Gang in dem obern Theil des Verbrennungsrohrs erzeugt und dann das letztere zum Glühen erhitzt, bis keine schwarze Stellen von ausgeschiedener Kohle mehr bemerkbar sind. Beim Erhitzen schreitet man mit dem Auflegen der Kohlen langsam von dem vordern offenen Theil des Rohrs nach dem hintern Theil fort.

Nach beendigter Verbrennung wird das noch heisse Rohr äusserlich abgewischt und in einen Kolben mit reinem Wasser getaucht,

damit es in kleinere Stücke zerspringt. Man erhitzt zum Kochen, setzt in kleinen Portionen Salzsäure hinzu, filtrirt, wenn alles Aufbrausen aufgehört hat, in ein Becherglas und fällt die noch heisse Flüssigkeit mit Chlorbarium. Das schwefelsaure Barium wird auf bekannte Weise bestimmt.

Nichtflüchtige organische Substanzen können mit dem Salpeter und der Soda in einem Porzellantiegel erhitzt werden, wobei es nicht nöthig ist, die Mischung zum Schmelzen zu bringen.

Beispiel. 0,341 Gr. Taurin ($C_2H_7NSO_3$) sind mit 20 Gr. Soda und Salpeter, von welchen 20 Gr. 0,02 Gr. schwefelsaures Barium liefern, geglüht und aus der Lösung der geglühten Masse sind 0,6529 Gr. schwefelsaures Barium gefällt; das Taurin hat also 0,6329 Gr. schwefelsaures Barium geliefert, entsprechend 0,0873 Gr. Schwefel, und es enthält demnach $\frac{0,0873 \times 100}{0,341} = 25,6$ Proc. Schwefel.

§. 17. Ermittelung der Formel aus den Resultaten der Analyse. — Ohne weitere Kenntniss der chemischen und physikalischen Eigenschaften der organischen Verbindungen kann aus der procentischen Zusammensetzung nur die empirische Formel berechnet werden, welche in einfachster Weise das Atomverhältniss der Elemente anzeigt. Man dividirt in die Procentzahl jedes Elements mit seiner Atomzahl, die Quotienten geben dann das Verhältniss an, in welchem die Atome der Elemente in der Verbindung zu einander stehen.

Beispiel. Die Analyse der Essigsäure hat die procentische Zusammensetzung ergeben:

Kohlenstoff	=	40,00
Wasserstoff	=	6,67
Sauerstoff	=	53,33
		100,00;

durch Division dieser Zahlen mit den Atomzahlen erhält man das Verhältniss der Atome

$$C = \frac{40,00}{12} = 3,333$$

$$H = \frac{6,67}{1} = 6,67$$

$$O = \frac{53,33}{16} = 3,33$$

$$C : H : O = 3,33 : 6,66 : 3,33 = 1 : 2 : 1.$$

Die einfachste Formel der Essigsäure, welche nur das Atomverhältniss der Elemente ausdrückt, ist also CH_2O.

Zur Aufstellung der rationellen Formel, welche ein Ausdruck der Eigenschaften und Metamorphosen sein soll, müssen diese letzteren studirt werden, allgemeine Regeln lassen sich darüber nicht aufstellen. — Lässt man aber die Metamorphosen noch unberücksichtigt und will mit der Formel nur das Molecül der Verbindung anzeigen, so sind zur Ermittelung desselben zwei Regelmässigkeiten von grossem Nutzen.

1. Die Summe der Atome der ein- und fünfatomigen Elemente in einem Molecül einer Verbindung ist immer eine gerade Zahl (§. 6).

Beispiel. Die Analyse des Benzidins hat die procentische Zusammensetzung $C_{78,2}\,H_{6,5}\,N_{15,3}$ ergeben, die einfachste Formel, welche das Atomverhältniss angiebt, ist also:

$$C : H : N = \frac{78,2}{12} : \frac{6,5}{1} : \frac{15,3}{14} = 6 : 6 : 1.$$

Die Summe der ein- und fünfatomigen Elemente in dieser Verbindung ist aber 7, also eine ungerade Zahl, die Formel für ein Molecül Benzidin kann mithin nicht C_6H_6N, sondern muss wenigstens $C_{12}H_{12}N_2$ sein.

2. Ein Molecül einer unzersetzt flüchtigen organischen Verbindung nimmt in Dampfform den Raum von 2 At. Sauerstoff (2Θ) ein (§. 26). Beispiele werden später angeführt.

Physikalische Eigenschaften organischer Verbindungen.

§. 18. Die Krystallform steht im Zusammenhang mit der Zusammensetzung. Obgleich noch keineswegs bekannt ist, auf welche Weise die Zusammensetzung einer Verbindung die gerade an ihr beobachtete Krystallform bedingt, so folgt dieser Zusammenhang doch daraus, dass Verbindungen von ähnlicher Zusammensetzung häufig gleiche Krystallform haben und Bestandtheile in der Verbindung oft durch andere ähnliche, ohne Aenderung der Krystallform, ersetzt werden können. Man findet gleiche Krystallform z. B. bei einigen Verbindungen, die im Substitutionsverhältniss zu einander stehen. — Zwischen Krystallform und Verhalten der Substanz gegen Licht, Wärme und Elektricität bestehen in vielen Fällen nachweisbare Beziehungen und man kann wohl die Erwartung hegen, dass wenn erst krystallographische Bestimmungen in weit grösserer Anzahl vorliegen, die Krystallform ein ebenso wesentlicher Factor zur Bestimmung der Constitution einer Verbindung sein wird, wie jetzt schon der Siedepunkt oder das specifische Gewicht.

Man hat die Krystallformen in verschiedene Krystallsysteme gebracht, nach den in ihnen angenommenen Axen, worunter man sich durch die Mittelpunkte der Krystalle gelegte Linien denkt, in Beziehung auf welche die Flächen symmetrisch liegen. Man unterscheidet:

1. Das reguläre System mit drei gleichartigen auf einander rechtwinkligen Axen.

2. Das quadratische System, mit drei rechtwinklig zu einander stehenden Axen, von welchen jedoch nur zwei gleichartig sind.

3. Das hexagonale System, mit drei gleichartigen in einer Ebene unter Winkeln von 60° zu einander geneigten und einer vierten darauf rechtwinklig stehenden ungleichartigen Axe.

4. Das rhombische System, mit drei ungleichartigen, rechtwinklig zu einander stehenden Axen.

5. Das monoklinometrische System, mit drei ungleichartigen Axen, von welchen zwei zu einander rechtwinklig, die dritte aber nur zu der einen recht-, zur andern schiefwinklig steht.

6. Das triklinometrische System, mit drei ungleichartigen, sämmtlich schiefwinklig zu einander stehenden Axen.

Die Krystallformen, welche durch so viele Flächen, als nur symmetrisch gelegt werden können, begrenzt werden, nennt man holoedrische Krystallformen. Begrenzt nur die Hälfte der möglichen Flächen eine einfache Form, so werden diese hemiedrische, und ist endlich nur der vierte Theil vorhanden, tetartoedrische Krystallformen genannt.

Die aus einer holoedrischen Form ableitbaren hemiedrischen Formen werden congruent genannt, wenn sich ihnen eine solche Stellung geben lässt, dass Flächen, Kanten und Ecken dieselbe Lage besitzen; sie werden nicht congruente hemiedrische Formen genannt, wenn sie zwar aus derselben Anzahl derselben Flächen zusammengesetzt sind, aber nicht in eine Stellung gebracht werden können, dass die Flächen sich in derselben Ordnung an einander legen. Diese nicht congruenten, hemiedrischen Formen verhalten sich wie die linke Hand zur rechten Hand, die eine ist nicht das Ebenbild, sondern das Spiegelbild der andern; wenn sich diese nicht congruenten hemiedrischen Flächen an einer Substanz finden, ist häufig zugleich damit die Eigenschaft verbunden, die Polarisationsebene des Lichts (§. 19) nach rechts oder links abzulenken.

§. 19. Polarisation des Lichts. — Trifft ein Lichtstrahl auf eine Glasplatte unter dem Einfallswinkel von 56°, so wird ein Theil nach dem Reflexionsgesetz unter demselben Winkel reflectirt. Dieser reflectirte Strahl hat eine Aenderung in seinen Eigenschaften erlitten, welche Polarisation des Lichts genannt wird. — Eine gleiche Aenderung erleidet das Licht, wenn es durch gewisse Substanzen fällt, z. B. durch parallel der krystallographischen Hauptaxe geschnittene Turmalinplatten; besonders ausgezeichnet zeigen Kalkspathrhomboeder die Polarisation, an welchen die 71° gegen einander geneigten Flächen so geschliffen sind, dass die Neigung nur noch 68° beträgt, und welche man rechtwinklig gegen die eine Fläche durchschnitten und dann mit Canadabalsam wieder auf einander gekittet hat (Nicol'sche Prismen).

Um die Eigenschaften des polarisirten Lichts zu studiren, hat man geeignete Apparate construirt. — An dem Nörremberg'schen Polarisationsapparat (Fig. 34 a. f. S.), wird der unter dem Winkel von 56° auf die Glasplatte ab (Polarisationsspiegel) — welche mit der Verticalen einen Winkel von 34° macht — fallende Lichtstrahl ab polarisirt, nach dem im Fussgestell befindlichen Spiegel zurückgeworfen und von diesem senkrecht aufwärts reflectirt, wo er den Spiegel aus schwarzem Glase dc (Zerlegungsspiegel) trifft, dessen Ebene mit der Verticalen ebenfalls einen Winkel von 34° macht und der

mit seinem Fusse — $m\,n$ — um die Verticale als Axe drehbar ist. Bilden die beiden Spiegel AB und DC einen rechten Winkel mit einander, so erscheint das Feld im Zerlegungsspiegel DC dunkel;

(Fig. 34.)

(Fig. 35.)

dreht man aber nach rechts oder links, so wird es immer heller und hat die grösste Intensität des reflectirten Lichtes erreicht, wenn die Spiegel parallel zu einander stehen.

Weit bequemer als der Nörremberg'sche Polarisationsapparat sind horizontal stehende Apparate mit zwei Nicol'schen Prismen, von welchen das eine den Polarisationsspiegel, das andere den Zerlegungsspiegel ersetzt (Fig. 35).

Bringt man zwischen beide Spiegel oder Nicol'sche Prismen gewisse durchsichtige feste Substanzen oder Lösungen, so dass der polarisirte Lichtstrahl diese passiren muss, ehe er den Zerlegungsspiegel trifft, so erscheint das Feld im Zerlegungsspiegel gefärbt und die Farbe ändert sich, wenn er nach rechts oder links um seine Axe gedreht wird.

Die Folge der Farben geht immer in der Ordnung roth, gelb, grün, blau, violett vor sich, und zwar bei einigen Substanzen, wenn der Zerlegungsspiegel nach rechts, bei anderen, wenn er nach links gedreht wird. Diese Erscheinung hat man Circularpolarisation genannt; die Körper, welche sie am polarisirten Lichte bewirken, nennt man

optisch wirksam und sagt von ihnen, dass sie die Polarisationsebene nach rechts drehen, wenn der Farbenwechsel in oben erwähnter Ordnung bei Drehung des Zerlegungsspiegels nach rechts erfolgt, — dass sie die Polarisationsebene nach links drehen, wenn dazu eine Drehung des Zerlegungsspiegels nach links erforderlich ist.

Bei ausführlichen Untersuchungen organischer Substanzen muss auch das Verhalten ihrer Lösungen gegen das polarisirte Licht geprüft werden. Oft findet man bei sonst sehr ähnlichen Verbindungen, dass die eine die Polarisationsebene nach links, die andere nach rechts dreht; sind sie im krystallisirten Zustande bekannt, so beobachtet man an ihnen nicht congruente hemiedrische Flächen und verschiedene Vertheilung der beim Erwärmen oder Erkalten sich zeigenden Elektricität.

Die Circularpolarisation hat selbst technische Anwendung gefunden, wovon später bei der Saccharimetrie die Rede sein wird.

§. 20. Die Wärme wirkt der Anziehungskraft der einzelnen Theile eines Körpers entgegen, die Körper dehnen sich aus. Bei hinreichender Erhöhung der Temperatur zeigen sich noch auffallendere Erscheinungen, feste Körper werden flüssig und können zuletzt Gasform annehmen. Man nennt den Temperaturgrad, bei welchem ein fester Körper flüssig wird, den Schmelzpunkt, und bei welchem ein fester oder flüssiger Körper Dampfform annimmt, den Siedepunkt.

Die Kenntniss der Ausdehnung einer Substanz durch die Wärme ist für die Bestimmung ihres specifischen Gewichts von der grössten Wichtigkeit; und Schmelzpunkt und Siedepunkt stehen in so naher Beziehung zur Zusammensetzung, dass namentlich letzterer immer bei Feststellung der Constitution einer Verbindung berücksichtigt werden muss.

§. 21. Zur Bestimmung der Ausdehnung der Körper durch die Wärme (Kopp, Ann. 94, 257; 95, 307) wendet man thermometerähnliche Apparate, Dilatometer, an. — Für feste Substanzen besteht es aus einem am untern Ende verschlossenen, am obern offenen und hier etwas eingeschnürten Glasrohr *a* (Fig. 36), einem zweiten etwas kleinern an dem einen Ende ebenfalls verschlossenen Glasrohr *b*, einem auf *a* gut passenden und in heisses Oel getauchten Kork *c*, durch welchen ein in Grade von bekannter Räumlichkeit getheiltes, an beiden Enden offenes Glasrohr *d* gesteckt ist. In dem Rohre *b* ist die Substanz befindlich, deren Ausdehnung bestimmt werden soll; man bringt es in das grössere Rohr *a*, das mit irgend einer auf die feste Substanz nicht chemisch wirkenden Flüssigkeit — Wasser, Oel — gefüllt ist, wobei das offene Ende von *b* nach oben oder unten gerichtet wird, je nachdem die Substanz in *b* specifisch schwerer oder leichter als die Flüssigkeit in *a* ist. Sind alle etwa noch adhärirende Luftblasen entfernt, so setzt man den Kork *c* mit der Messröhre *d* auf, aus welcher man alle Flüssigkeit bis zum Nullpunkt der Scala entfernt. — Wird dieser Apparat in einem Oelbade, in welches zu-

(Fig. 36.)

gleich ein Thermometer getaucht ist, erwärmt, so findet Steigen der Flüssigkeit in der Messröhre Statt, welches das Resultat der durch die Temperaturerhöhung bewirkten Ausdehnung der Substanz in *b*, der Flüssigkeit in *a* und der Glasmasse des Dilatometers ist. Man notirt den Stand der Flüssigkeit in der Messröhre bei bestimmten Temperaturen und kann aus diesen Angaben, wenn ausserdem noch das Gewicht der Substanz in *b*, das Gewicht und die Ausdehnung der Flüssigkeit in *a*, sowie Räumlichkeit und Ausdehnung des Dilatometers bekannt sind, die Ausdehnung der Substanz in *b* durch die Wärme berechnen (Ann. 94, 277).

Als Resultat vieler mittelst dieses Dilatometers angestellter Ausdehnungsversuche fester Körper hat sich ergeben: Dass die Ausdehnung durch die Wärme nicht immer in der Art gleichmässig stattfindet, dass bei ein und derselben Substanz für gleiche Temperaturerhöhung gleiches Zunehmen des Volumens eintritt; häufig steht die Volumenzunahme in wachsendem Verhältniss zur Temperaturerhöhung und in den meisten Fällen tritt im Momente des Schmelzens eine bedeutende Volumenvergrösserung ein.

Nur beim Stearin ist bis jetzt eine Volumenverringerung beim Erwärmen beobachtet und zwar bei 50°; diese hängt hier aber mit dem Uebergange in eine andere Modification zusammen.

Dilatometer für Flüssigkeiten. — An eine mit Millimetertheilung versehene Glasröhre wird eine Kugel geblasen und die Räumlichkeit der Kugel bis zum Nullpunkte der Scala im Verhältniss zu der eines Scalentheils bestimmt, indem man zuerst den Apparat leer wägt, dann mit Quecksilber von bekannter Temperatur bis zum Nullpunkt füllt, wieder wägt und nochmals eine Gewichtsbestimmung macht, nachdem auch noch der erste Scalentheil des Rohrs mit Quecksilber gefüllt ist *). Man erfährt, wie vielmal der Raum eines Scalentheils in der Kugel — bis zum Nullpunkt der Scala gerechnet — enthalten ist, wenn mit der Differenz der beiden letzten Wägungen in die Zahl dividirt wird, welche die Differenz der beiden ersten Wägungen angiebt. — Für jedes Dilatometer muss noch die Glasausdehnung bestimmt werden.

Wird das Dilatometer bis zu einem Scalentheile mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt, der leere Raum der Messröhre vollständig getrocknet und es dann zugleich mit einem Thermometer in ein Wasser- oder Oelbad getaucht, so kann man — da der Inhalt der Dilatometerkugel in Scalentheilen bekannt ist — das scheinbare Volumen der Flüssigkeiten für bestimmte Temperaturen unmittelbar an der Scala ab-

---

*) Ist das mit Millimetertheilung versehene Rohr nicht überall gleich weit, so ist natürlich auch die Räumlichkeit der verschiedenen Scalentheile nicht gleich und man muss noch eine Correctionstabelle entwerfen, welche angiebt, wie viele an der getheilten Röhre abgelesene Scalentheile, den Scalentheilen einer genau cylindrischen Röhre von der Weite, wie sie das Rohr zwischen 0 und 1 der Scala besitzt, entsprechen würden. Durch Füllen des Rohrs bis zu verschiedenen Scalentheilen mit Quecksilber und jedesmaliges Wägen erhält man die Data zur Berechnung dieser Tabelle.

lesen. Der Stand der Flüssigkeit in der Messröhre giebt aber nur das scheinbare Volumen an, da noch für die Glasausdehnung des Dilatometers und dafür, dass in vielen Fällen nicht die ganze Flüssigkeitssäule in das Wasser- oder Oelbad eintaucht und deshalb der herausragende Theil eine niedrigere Temperatur besitzt (§. 22), Correctionen angebracht werden müssen, welche dann das wirkliche Volumen ergeben.

Die Angaben der Ausdehnung werden so gemacht, dass, wenn die Ausdehnung bei 0° = 1,0000 angenommen ist, z. B. Ausdehnung des Holzgeistes bei 50° = 1,0612 heisst: 10000 oder 1,0000 Vol. Holzgeist von 0° nehmen bei 50° den Raum von 10612 oder 1,0612 Vol. ein.

Bei den Flüssigkeiten ist ebensowenig wie bei den festen Körpern eine gleiche Zunahme des Volumens mit einer gleichen Steigerung der Temperatur verbunden, es wird vielmehr die Ausdehnung in der Nähe des Siedepunkts am stärksten, wie aus folgenden Beispielen ersichtlich ist:

Temperatur.	Wasser.	Weingeist.	Holzgeist.	Aether.
0°	10000	10000	10000	10000
10°	10001	10105	10114	10152
20°	10016	10213	10233	10312
30°	10041	10324	10355	10483
40°	10075	10440	10482	10667
50°	10118	10562	10612	
60°	10166	10691	10749	
70°	10223	10828	10891	
80°	10286	10974		
90°	10354			
100°	10430			

Bemerkenswerth ist, dass das Quecksilber sich von 0° bis 100° nahezu gleichförmig ausdehnt, der Erhöhung der Temperatur um 1° entspricht eine Volumenzunahme von 0,00018153; über 100° findet aber bei Erhöhung der Temperatur eine Zunahme des Volumens in wachsendem Verhältniss Statt. — Beim Wasser liegt die grösste Dichte nicht bei 0°, sondern bei + 4°, so dass eine Ausdehnung sowohl bei einer Abkühlung unter 4°, als auch bei Erwärmung über 4° beobachtet wird; bei 0° und 8° nimmt es fast genau denselben Raum ein, nämlich bei 0° 1,00012, bei 8° 1,00011 (das Volumen bei 4° = 1,0000 gesetzt).

Die Ausdehnung der Gase durch Wärme kann in ähnlichen Dilatometern beobachtet werden, wie zur Bestimmung dieser Eigenschaft bei den Flüssigkeiten diente. Das vollkommen trockne Dilatometer wird mit dem Gase gefüllt und durch einen Quecksilbertropfen abgesperrt; dieser schiebt sich beim Erwärmen des Gases vor und gestattet dadurch die Zunahme des Volumens am getheilten Rohr abzulesen.

Alle nicht condensirbaren Gase dehnen sich unter gleichbleibendem Druck (Barometerstand) um gleich viel aus, die condensirbaren zeigen eine stärkere Ausdehnung, und um so bedeutendere, je leichter sie in den tropfbar-flüssigen Zustand übergehen. Die Zahl, welche angiebt,

um wie viel eines der Gase bei Steigerung der Temperatur um 1° sich ausdehnt, nennt man den **Ausdehnungscoefficienten**, der für die permanenten Gase — Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff — zwischen 0° und 100° 0,003665 ist; für jeden Grad nimmt also das Volumen um $^1/_{273}$ des Raumes zu, den das Gas bei 0° ausfüllt, welches auch so ausgedrückt werden kann, dass 273 Raumtheile des Gases bei 0° einen Raumtheil bei Erwärmung um 1° zunehmen, also bei 1° 274 Raumtheile, bei 10° 283 Raumtheile, bei t^0 273 + t Raumtheile erfüllen. Soll deshalb ein bei t^0 abgemessenes Luftvolumen (V) auf 0° (V^0) reducirt werden, so folgt aus der Proportion $V_0 : V = 273 : 273 + t$,

$$V^0 = V \frac{273}{273 + t}.$$

Zur Vergleichung verschiedener Gasmengen müssen dieselben nicht nur auf gleiche Temperatur, sondern auch auf gleichen Barometerstand reducirt werden, wozu man den von 760 Mm. gewählt hat. Da das Volumen eines Gases umgekehrt proportional dem darauf lastenden Druck ist, so folgt aus der Proportion $V : V_1 = h : 760$, — wo das bei h Mm. beobachtete Volumen V_1, das bei 760 Mm. zu berechnende V ist —, dass $V = V_1 \frac{h}{760}$. Beide Reductionen auf die Temperatur 0° und den Barometerstand 760 Mm. lassen sich nach der Gleichung ausführen:

$$V_0 = V_1 \frac{h}{760} \times \frac{273}{273 + t}.$$

Ueber Bestimmung des Schmelzpunktes vergleiche man die festen Fettsäuren.

§. 22. Wird einer Flüssigkeit so viel Wärme zugeführt, dass sie unter Aufwallen die Dampfform annimmt, so nennt man dieses **Sieden**, und die Temperatur, bei welcher das Sieden unter dem Druck der Atmosphäre stattfindet, den **Siedepunkt**.

Der Siedepunkt gehört zu den physikalischen Eigenschaften, die mit der Zusammensetzung in einem schon für viele Fälle nachgewiesenen nahen Zusammenhange stehen, und eine genaue Bestimmung desselben ist eine der am häufigsten auszuführenden Operationen: Man liest den Siedepunkt an Thermometern ab, welche in die siedende Flüssigkeit oder den Dampf derselben getaucht werden, wobei jedoch verschiedene Umstände zu berücksichtigen sind. (Vergl. Kopp, Ann. 94, 257.)

Auf den Siedepunkt influirt der jedesmalige **Atmosphärendruck**, der mit dem Barometer bestimmt wird. Eine Flüssigkeit siedet bei um so niedrigerer Temperatur, je niedriger der Barometerstand ist; daher z. B. auf hohen Bergen das Wasser weit unter 100° siedet. Von dieser Erniedrigung des Siedepunkts durch Verringerung des auf der Flüssigkeit lastenden Atmosphärendrucks macht man häufig Gebrauch, um Substanzen mit hohem Siedepunkt, bei welchen derselbe der Zersetzungstemperatur sehr nahe liegt, unzersetzt überzudestilliren; man führt dann die Operation in luftleer gemachten Apparaten aus. — Um die Siede-

punkte unter einander vergleichen zu können, müssen dieselben auf gleichen Barometerstand reducirt werden; man hat 760 Mm. als Normalbarometerstand angenommen und rechnet für je 2,7 Mm. geringerer Höhe der Quecksilbersäule eine Erniedrigung des Siedepunkts um 0,1°.

Eine noch nicht erklärte Aenderung des Siedepunkts ist bei Destillationen von Flüssigkeiten in einer Wasserstoffatmosphäre beobachtet.

Das Material des Gefässes, in welchem die Siedepunktsbestimmung ausgeführt wird, ist von Einfluss. Während z. B. Wasser bei 100° in Metallgefässen kocht, kann die Temperatur in Glasgefässen auf 101°,3 steigen; mit Schwefelsäure benetzt gewesene, wieder ausgewaschene und getrocknete Glasgefässe lassen das Wasser zuweilen erst constant bei 106° sieden. Holzgeist siedet in einigen Gefässen bei 60°, in anderen stossweise bei 66°; in letzteren kann das Thermometer auf 71° steigen und fällt dann im Augenblick der stürmischen Gasentwickelung auf 66°. — Das regelmässige Sieden wird häufig durch Vorhandensein eckiger Körper in der Flüssigkeit befördert, daher in der Regel Platinblech oder Platindraht bei Siedepunktsbestimmungen in die Flüssigkeit gebracht werden.

Sind die Flüssigkeiten nicht rein, wendet man z. B. statt Wasser eine Salzlösung an, so steigt das in die Flüssigkeit getauchte Thermometer über 100°, ehe das Sieden beginnt; ein über der siedenden Flüssigkeit in den Dampf gehaltenes Thermometer zeigt dagegen constant 100°. Man lässt aus diesem Grunde bei Siedepunktsbestimmungen die Thermometerkugel nur in den Dampf der siedenden Flüssigkeit tauchen.

Ein sehr wichtiger Umstand, dessen Berücksichtigung bei Siedepunktsbestimmungen nie versäumt werden darf, ist der, dass sehr häufig nur die Thermometerkugel und ein Theil des Quecksilberfadens sich im Dampfe der Flüssigkeit befinden, während der übrige Theil des Quecksilberfadens herausragt und eine niedrigere Temperatur besitzt, der am Thermometer abgelesene Siedepunkt mithin zu niedrig ausfallen muss. — Bei Flüssigkeiten mit niedrigem Siedepunkt kann man diesen Fehler dadurch vermeiden, dass man die Bestimmung in hohen cylindrischen Gefässen ausführt, so dass der ganze Quecksilberfaden sich im Dampfe befindet und überall gleiche Temperatur besitzt. Liegt aber der Siedepunkt hoch, so ist die Ausführung dieser Methode mit Schwierigkeiten verbunden und man bringt lieber eine Correction für die niedrigere Temperatur des herausragenden Quecksilberfadens an. Dem Apparat zur Siedepunktsbestimmung giebt man dann die folgende Einrichtung:

Die Flüssigkeit wird in eine tubulirte Retorte gebracht, in welche man ein ausgeglühtes Platinblech wirft und die man mit einer Vorlage versieht; den Tubulus verschliesst man mit einem durchbohrten Kork, durch den ein Thermometer (*a*, Fig. 37 a. f. S.) so gesteckt ist, dass die Kugel nur bis an die Oberfläche der Flüssigkeit reicht, und bringt mittelst eines Stativs ein zweites verschiebbares Thermometer (*b*) dicht an das Rohr des ersten Thermometers (*a*), um während des Siedens die

Temperatur an der Mitte des Quecksilberfadens, welcher aus dem Korke herausragt, messen zu können. Die Retorte wird auf einem Sandbade erhitzt, und um die Thermometer vor der strahlenden Wärme der untergesetzten Lampe oder Kohlen zu schützen, wird noch zweckmässig ein horizontaler Schirm (*c*) über dem Korke angebracht.

(Fig. 37.)

Man notirt die Stelle des ersten Thermometers (*a*), welche sich mitten im Korke befindet, den an diesem Thermometer abgelesenen Siedepunkt und die durch das zweite Thermometer (*b*) angegebene niedrigere Temperatur des herausragenden Quecksilberfadens. Zeigt das Thermometer a T^0, hat aber der Quecksilberfaden von N^0 Länge die niedrigere Temperatur t^0, so wird dem direct beobachteten Thermometerstande $N(T—t)$ 0,000154 addirt, wo 0,000154 die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers in Glas für 1° bezeichnet. — Die folgende Tabelle enthält die Correctionen, welche für die verschiedenen Werthe von N und $T—t$ der Temperaturangabe T^0 hinzuzufügen sind, schon berechnet.

$T-t$	N 10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200
10	0,02	0,03	0,05	0,06	0,08	0,09	0,11	0,12	0,14	0,15	0,17	0,18	0,20	0,22	0,23	0,25	0,26	0,28	0,29	0,31
20	0,03	0,06	0,09	0,12	0,15	0,18	0,22	0,25	0,28	0,31	0,34	0,37	0,40	0,43	0,46	0,49	0,52	0,56	0,59	0,62
30	0,05	0,09	0,14	0,18	0,23	0,28	0,33	0,37	0,42	0,46	0,51	0,55	0,60	0,65	0,70	0,74	0,79	0,83	0,88	0,92
40	0,06	0,12	0,18	0,25	0,31	0,37	0,43	0,50	0,56	0,62	0,68	0,74	0,80	0,86	0,92	0,99	1,05	1,11	1,17	1,23
50	0,08	0,15	0,23	0,31	0,38	0,46	0,53	0,62	0,70	0,77	0,85	0,92	1,00	1,08	1,16	1,23	1,31	1,39	1,46	1,54
60	0,09	0,18	0,28	0,37	0,46	0,56	0,65	0,74	0,83	0,92	1,01	1,11	1,20	1,29	1,39	1,48	1,57	1,66	1,76	1,85
70	0,11	0,22	0,33	0,43	0,53	0,65	0,76	0,87	0,97	1,08	1,19	1,29	1,40	1,51	1,62	1,72	1,83	1,94	2,05	2,16
80	0,12	0,25	0,37	0,50	0,62	0,74	0,87	0,99	1,11	1,23	1,36	1,48	1,60	1,72	1,85	1,97	2,09	2,22	2,34	2,46
90	0,14	0,28	0,42	0,56	0,70	0,83	0,97	1,11	1,25	1,39	1,52	1,66	1,80	1,94	2,08	2,22	2,36	2,49	2,63	2,77
100	0,15	0,31	0,46	0,62	0,77	0,92	1,08	1,23	1,39	1,54	1,69	1,85	2,00	2,16	2,31	2,46	2,62	2,77	2,93	3,08
110	0,17	0,34	0,51	0,68	0,85	1,01	1,19	1,36	1,52	1,69	1,86	2,03	2,20	2,37	2,54	2,71	2,88	3,05	3,22	3,39
120	0,18	0,37	0,55	0,74	0,92	1,11	1,29	1,48	1,66	1,85	2,03	2,22	2,40	2,59	2,77	2,96	3,14	3,33	3,51	3,70

Beispiele. Das Thermometer im Dampfe des wasserfreien Weingeistes zeigte bei 748 Mm. Barometerstand 77°,7 (= *T*).

Die in der Mitte des Korks befindliche Stelle der Thermometerscala war 21°.

Die Temperatur, gemessen an der Mitte des herausragenden Quecksilberfadens, war 46° (= *t*).

$$\text{Also } N = 77,7 - 21 = 56,7;$$
$$T - t = 31,7.$$

Die Tabelle giebt die Correction 0,3; der Siedepunkt des Weingeistes für den Barometerstand 74° ist also 77°,7 + 0°,3 = 78°. Die Reduction auf den Normalbarometerstand $\left(\frac{760^0 - 748^0}{2,7} = 0,4\right)$ ergiebt den Siedepunkt 78°,4.

Wird die Differenz von *T* und *t* bei sehr weit herausragendem Quecksilberfaden grösser, als aus obiger Tabelle entnommen werden kann, so nimmt man von *T*—*t* oder von *N* (oder von beiden) den halben Werth, sucht dafür in der Tabelle die Correction und bringt diese verdoppelt (oder vervierfacht) an.

Das Thermometer im Dampfe des Cuminols zeigt bei 748 Mm. Barometerstand 229°,4 (= *T*).

Stelle des Thermometers in der Mitte des Korks war = 10°.

Die Temperatur an der Mitte des herausragenden Quecksilberfadens war 32° (= *t*).

$$\text{Also } N = 229^0,4 + 10^0 = 239^0,4;$$
$$T - t = 229^0,4 - 32 = 197,4.$$

Die für die Hälfte beider Zahlen — 119,7 und 98,7 — aus der Tabelle sich ergebende Correction ist 1,8, deren Vierfaches 7°,2 dem beobachteten Siedepunkt 229°,4 hinzugefügt den Siedepunkt des Cuminols bei 748 Mm. Barometerstand zu 236°,6 ergiebt; der Siedepunkt bei 760 Mm. Barometerstand ist 236°,6 + 0°,4 = 237°.

§. 23. Bei homologen Verbindungen ist im Allgemeinen die Siedepunktsdifferenz der Zusammensetzungsdifferenz proportional und in sehr vielen Reihen entspricht der Zusammensetzungsdifferenz $ꞒH_2$ eine Siedepunktsdifferenz von 19°. Vergleicht man die Siedepunkte bei gewöhnlichem mittlerem Luftdruck, so zeigt sich bei einigen Reihen eine andere Siedepunktsdifferenz, welche Abweichung aber vielleicht schwinden wird, wenn die Siedepunkte für andere Druckkräfte als den mittlern Luftdruck bestimmt werden.

Für die Zusammensetzungsdifferenz $x\,ꞒH_2$ zeigt sich die Siedepunktsdifferenz x 19° bei den Alkoholen $Ꞓ_n H_{2n+2} Ɵ$, den Säuren $Ꞓ_n H_{2n} Ɵ_2$, den zusammengesetzten Aethern dieser Säuren, den Aethern der Benzoesäure, Nitrobenzoesäure, den Aldehyden, Nitrilen, einigen Chlorüren (Chloracetyl, Chlorbutyryl, Chlorelayl, Chlorpropylen, Chlorbutylen).

Grössere Siedepunktsdifferenz als 19° für die Zusammensetzungsdifferenz $ꞒH_2$ zeigt sich bei den Aethern $Ꞓ_n H_{2n+2} Ɵ$, den Kohlenwasserstoffen $Ꞓ_n H_{2n-6}$ (etwa 22°,5), bei den sogenannten Alkoholradicalen (etwa 22°,5), bei den Chlor-, Brom- und Jodverbindungen, sowie Schwefelverbindungen der Alkoholradicale.

Eine kleinere Siedepunktsdifferenz als 19° findet sich bei den Anhydriden der Säuren $Ꞓ_n H_{2n} Ɵ_2$, den Aethern der Oxalsäure, Bernsteinsäure, Kohlensäure, bei den Sulfocyanverbindungen der Alkoholradicale und den dem Bromelayl homologen Verbindungen.

Bei der Vergleichung der Siedepunkte flüchtiger Basen dürfen nur wirklich homologe mit einander verglichen werden, d. h. mit Amidbasen nur Amidbasen

u. s. w. Es zeigt sich dann bei vielen die Siedepunktsdifferenz $x\,19^0$ für $x\,CH_2$ Zusammensetzungsdifferenz, bei anderen aber nicht.

Aus der Vergleichung der Siedepunkte kann man noch folgende Sätze ableiten:

Der Siedepunkt einer Säure $C_n H_{2n} O_2$ liegt um 40^0 höher als der Siedepunkt der entsprechenden Alkoholart $C_n H_{2n+2} O$:

Ameisensäure 99^0	—	Holzgeist 59^0;
Essigsäure . . 118^0	—	Weingeist 78^0;
Valeriansäure 175^0	—	Fuselöl . 135^0.

Eine Aetherart $C_n H_{2n} O_2$ siedet um 82^0 niedriger als die isomere Säure:

Propionsäure 137^0	—	Essigsäure - Methyläther . 55^0;
Valeriansäure 175^0	—	Buttersäure - Methyläther . 93^0,
		Propionsäure - Aethyläther 93^0.

Eine Methylätherart, $C_n H_{2n-1} (CH_3) O_2$, siedet um 63^0 niedriger, eine Aethylätherart, $C_n H_{2n-1} (C_2 H_5) O_2$, um 44^0 niedriger und eine Amylätherart $C_n H_{2n-1} (C_5 H_{11}) O_2$, um 13^0 höher als die daraus abscheidbare Säure:

	Essigsäure - Methyläther 55^0;
Essigsäure 118^0.	Essigsäure - Aethyläther 74^0;
	Essigsäure - Amyläther 131^0.

Der Einfluss, welcher von einem Element auf den Siedepunkt einer es enthaltenden Verbindung ausgeübt wird, zeigt sich nach den bis jetzt bekannten Beobachtungen nur für einige Reihen constant. Es sind das die Reihen der Alkohole $C_n H_{2n+2} O$, der Säuren $C_n H_{2n} O_2$ und der zusammengesetzten Aether $C_n H_{2n} O_2$: Eine Verbindung siedet im Vergleich zu einer homologen bei einem Mehrgehalt von $x\,C$ um $x\,29^0$ höher, bei einem Mehrgehalt von $x\,H$ um $x\,5^0$ niedriger.

Ein sehr merkwürdiges, von allen übrigen homologen Reihen abweichendes Verhalten hinsichtlich des Siedepunktes zeigen die zweisäurigen Alkohole, die Glycolalkohole; bei ihnen hat nämlich das kohlenstoffreichste Glied den niedrigsten Siedepunkt, während bei den übrigen organischen Verbindungen der Siedepunkt höher wird, wenn der Kohlenstoff zunimmt:

Glycol. . . .	$C_2 H_6 O_2$	=	197^0 bis $197^0,5$;
Propylglycol	$C_3 H_8 O_2$	=	188^0 „ 189^0;
Butylglycol.	$C_4 H_{10} O_2$	=	183^0 „ 184^0;
Amylglycol.	$C_5 H_{12} O_2$	=	177^0.

§. 24. Specifisches Gewicht. — Die Zahl, welche angiebt, wie vielmal schwerer ein Volumen eines Körpers als ein gleiches Volumen eines andern Körpers ist, nennt man das specifische Gewicht des erstern. Um die specifischen Gewichte vergleichbar zu machen, müssen alle Gewichte mit dem Gewicht ein- und desselben andern Körpers verglichen werden, muss allen specifischen Gewichten ein gemeinschaftliches Mass untergelegt werden. Durch Uebereinkunft ist als gemeinschaftliches Mass für die festen und flüssigen Körper das Wasser, für die gasförmigen die atmosphärische Luft festgestellt. Das specifische Gewicht eines festen oder flüssigen Körpers ist hiernach der Quotient, welcher erhalten wird, wenn man in das absolute Gewicht dieses Körpers mit der Zahl dividirt, die das absolute Gewicht eines

gleichen Volumens Wasser angiebt; das specifische Gewicht eines Gases der Quotient, welcher bei Division seines absoluten Gewichts durch die Zahl, welche das absolute Gewicht eines gleichen Volumens atmosphärischer Luft ausdrückt, sich ergiebt.

Da beim specifischen Gewicht das Volumen und das absolute Gewicht der Körper in Betracht kommen, durch Einwirkung der Wärme aber nur das Volumen, nicht das absolute Gewicht geändert wird, so folgt daraus, dass ein Körper bei verschiedenen Temperaturen verschiedene specifische Gewichte besitzt. Die Angabe der specifischen Gewichte muss sich behufs der Vergleichung aus diesem Grunde auf gleiche Wärmegrade beziehen; allgemein hat man hierfür 0^0 angenommen. Die für irgend eine andere Temperatur ausgeführte Bestimmung des specifischen Gewichts muss auf die Temperatur 0^0 berechnet werden, wozu Kenntniss der Ausdehnung des Körpers und des Wassers durch die Wärme erforderlich ist. — Auf das Volumen der Gase ist von ebenso bedeutendem Einfluss wie die Temperatur, der Barometerstand, weshalb bei Bestimmungen des specifischen Gewichts der Gase auch dieser berücksichtigt werden muss; als Normalbarometerstand, auf welchen alle specifischen Gewichte der Gase reducirt werden, hat man 760 Mm. gewählt.

Bestimmung des specifischen Gewichts fester Körper. — Man benutzt hierbei die Erfahrung, dass Körper beim Wägen unter Wasser so viel von ihrem absoluten Gewicht verlieren, als ein gleiches Volumen Wasser wiegt. Der Versuch wird in kleinen Kölbchen mit engem Halse und etwa 3 bis 5 Gr. Wasser fassend, ausgeführt; der Hals ist in der Mitte etwas eingeschnürt, hier mit einem Striche versehen und kann mit einem eingeschliffenen Glasstöpsel verschlossen werden. Das Gewicht des leeren Kölbchens, sowie die Menge Wasser (a), welche es bis zum Striche am Halse fasst, müssen bekannt sein. Man wägt die als Pulver oder in kleinen Stückchen in das Kölbchen gebrachte Substanz (b), füllt dann mit Wasser bis zum Striche, lässt zur Entfernung der dem Pulver häufig noch anhängenden atmosphärischen Luft einige Zeit unter dem Recipienten der Luftpumpe stehen, bringt das Gläschen mit dem Inhalte auf bestimmte Temperatur, indem man es einige Zeit in ein grösseres Gefäss mit Wasser von bekannter Temperatur eintaucht, trocknet aussen und den Hals im Innern bis zum Striche sorgfältig ab und wägt wieder (c).

Das Gewicht eines der angewandten Substanz gleichen Volumens Wasser (d) erfährt man aus diesen Zahlen, wenn von dem Gewichte des Wassers (a), welches das Gläschen bis zum Striche fassen kann, vermehrt um das Gewicht des in der Luft gewogenen Körpers (b), das bei der letzten Wägung erhaltene Gewicht (c) subtrahirt wird; das specifische Gewicht des in Untersuchung befindlichen Körpers ergiebt die Division dieses Restes (d) in das Gewicht des in der Luft gewogenen Körpers (b) als Quotient $\left(\frac{b}{d}\right)$. Dieses ist aber das uncorrigirte specifische Gewicht, das auf 0^0 reducirt werden muss, wenn

die Ausdehnung des festen Körpers durch die Wärme bekannt ist. (Man vergleiche hierüber Bestimmung des specifischen Gewichts der Flüssigkeiten.)

Bestimmung des specifischen Gewichts des Glases. — Gewicht des Glases in der Luft gewogen (b) = 2,4 Gr. Das Kölbchen fasst 5 Gr. Wasser (a) und das Gewicht desselben mit dem Glase und Wasser bis zum Striche ist (c) 6,38 Gr. Das Gewicht eines dem Glase gleichen Volumens Wasser ($a + b - c = d$) beträgt also $5 + 2,4 - 6,38 = 1,02$; das specifische Gewicht des Glases ist also $\left(\frac{b}{d}\right) \frac{2,4}{1,02} = 2,353$.

Lässt Wasser sich zur Bestimmung des specifischen Gewichts nicht anwenden, weil der zu untersuchende Körper darauf schwimmt oder sich darin löst, so wendet man statt dessen Weingeist, Oel, kurz eine Flüssigkeit an, in welcher der Körper untersinkt und die nicht lösend wirkt, multiplicirt dann aber noch das gefundene specifische Gewicht — das sich auf diese Flüssigkeiten statt auf Wasser bezieht — mit der Zahl, welche das specifische Gewicht dieser Flüssigkeit angiebt.

Bestimmung des specifischen Gewichts des Alauns. — Gewicht des Alauns in der Luft 1,242 Gr. Das Kölbchen fasst 7 Gr. Terpentinöl von 0,872 spec. Gew. und wiegt mit dem Alaun und Terpentinöl 7,622 Gr.; das Gewicht des vom Alaun verdrängten Terpentinöls beträgt mithin $7 + 1,242 - 7,622 = 0,620$ Gr.; das specifische Gewicht des Alauns bezogen auf Terpentinöl ist also $\frac{1,242}{0,620} = 2,010$, welches noch mit 0,872 multiplicirt werden muss, woraus das specifische Gewicht des Alauns — bezogen auf Wasser — sich zu 1,744 ergiebt.

Bestimmung des specifischen Gewichts der Flüssigkeiten. — Man benutzt dazu dieselben Kölbchen, die oben beschrieben sind, füllt sie bis zum Striche mit der Flüssigkeit von bekannter Temperatur, wägt und dividirt die gefundene Zahl mit der, welche angiebt, wie viel Wasser von derselben Temperatur das Kölbchen bis zum Striche fasst. Der Quotient ist das specifische Gewicht der Flüssigkeit für die Temperatur (t^0), bei welcher die Wägung ausgeführt wurde; wird dieses mit S_t bezeichnet, so berechnet man daraus das specifische Gewicht für 0^0, S_o, nach der Formel $S_o = S_t \frac{V}{v}$, wo V das Volumen der Flüssigkeit, v das Volumen des Wassers bei t^0 bedeuten.

Specifisches Gewicht des Holzgeistes. — Es ist bei $16^0,4$ zu 0,7997 bestimmt, St ist mithin 0,7997; die Ausdehnungsversuche haben für Holzgeist ergeben, dass das Volumen desselben bei $16^0,4 = 1,0190$, und für Wasser, dass das Volumen bei $16^0,4 = 1,0010$ ist, woraus sich nach obiger Formel das specifische Gewicht des Holzgeistes bei 0^0 berechnet zu $0,7997 \frac{1,0190}{1,0010} = 0,8142$.

Bei den Versuchen zur Bestimmung der Ausdehnung durch die Wärme kann zugleich das specifische Gewicht der Flüssigkeiten ermittelt werden, wenn man durch Wägung feststellt, wie viel der Flüssigkeit von bekannter Temperatur das Dilatometer bis zu irgend einer Stelle der Scala fasst.

§. 25. *Bestimmung des specifischen Gewichts gasförmiger Körper**). — Behalten die Gase bei gewöhnlicher Temperatur ihren Aggregatzustand, so führt man die Operation in einem Glasballon von bekannter Räumlichkeit aus, der mit einem Hahn luftdicht verschlossen werden kann: Man bestimmt zuerst das Gewicht des luftleeren (a), dann des mit trockner Luft (b) und endlich des mit dem trocknen Gase gefüllten Ballons (c), wobei Thermometer- und Barometerstand beobachtet und die Reduction der Gasvolume auf 0° und 760 Mm. Barometerstand (§. 21) ausgeführt werden muss. Zieht man von den beiden letzten Zahlen (b und c) das Gewicht des leeren Ballons (a) ab und dividirt das auf diese Weise gefundene absolute Gewicht des Gases ($c-a$) durch die für das absolute Gewicht der Luft berechnete Zahl ($b-a$), so ist der Quotient $\left(\frac{c-a}{b-a}\right)$ der Ausdruck für das specifische Gewicht des Gases.

Specifisches Gewicht bei 0° und 760 Mm. Barometerstand:

Wasserstoff = 0,0691;
Stickstoff . = 0,971;
Sauerstoff . = 1,106;
Chlor . . . = 2,454;
Kohlenstoff = 0,830 (berechnet aus dem spec. Gew. der Kohlensäure).

Zur Bestimmung des specifischen Gewichts der *Dämpfe unzersetzt destillirender Flüssigkeiten* wendet man am häufigsten zwei Methoden an: Entweder wird der Raum gemessen, den eine bekannte Gewichtsmenge des Dampfes bei bestimmter Temperatur und bestimmtem Barometerstande einnimmt (*Gay-Lussac's Methode*), oder man wägt den Dampf, welcher bei bestimmter Temperatur und bestimmtem Barometerstande einen ausgemessenen Raum erfüllt (*Dumas' Methode*).

(Fig. 38.)

Zur *ersten Methode* sind erforderlich:

1. Eine in Cubiccentimeter getheilte enge *Glocke*, wie sie zur Stickstoffbestimmung (§. 14) gebraucht wurde.

2. Ein etwa zweimal so weiter und längerer *Glascylinder*, der an beiden Enden offen ist.

3. Eine *gusseiserne Wanne*, an welcher zwei eiserne Stativstäbe befestigt sind (Fig. 38). Der Stativstab a trägt den eisernen Ring d, der sich bei α mittelst einer Schraube zusammenziehen lässt und durch welchen der in 2 beschriebene Cylinder gehalten werden kann; bei e ist ein Loch, durch welches der mit Millimetertheilung versehene Eisenstab b sich auf-

*) Vergl. Lehrbuch der physikalischen und theoretischen Chemie von Buff, Kopp und Zamminer. 1857. S. 322 u. f.

und abschieben lässt; an diesem Eisenstab ist endlich noch eine leicht verschiebbare Hülse c befindlich. — Der Stativstab g trägt einen unten cylindrisch ausgehöhlten Eisenstab h, dessen Höhlung das geschlossene Ende der in 1 beschriebenen Glocke umfasst, und das Thermometer i.

(Fig. 39.)

4. Ein Rührer (Fig. 39). Die Krücke m an diesem Rührer muss im äussern Durchmesser kleiner als der Cylinder 2, im innern Durchmesser weiter als die Glocke 1 sein.

(Fig. 40.)

5. Kleine dünnwandige Glaskügelchen (Fig. 40). Man füllt sie so vollständig als möglich mit der zu untersuchenden Flüssigkeit, deren Gewicht nach dem Zuschmelzen bestimmt wird. (Vgl. §. 13.)

6. Quecksilber, vollkommen trocken.

Die Aufstellung des Apparats (Fig. 41) und Ausführung der Dampfdichtebestimmung ist folgende:

Die graduirte Glocke m wird vollständig mit trocknem Quecksilber gefüllt, in der Wanne mit Quecksilber umgekehrt und nachdem das Glaskügelchen mit Substanz (5) hineingebracht und der weitere Cylinder n übergeschoben ist, durch den Eisenstab h des Stativs g fest an den Boden der Wanne gedrückt; das offene Ende dieser Glocke darf aber nicht vollständig von dem Boden der Wanne verschlossen werden, es muss vielmehr das Quecksilber zwischen der Glocke und Wanne frei circuliren können, daher man dem Boden der letztern zweckmässig radienförmig laufende Erhöhungen giebt. Der an beiden Enden offene Cylinder n wird durch den Ring des Stativs a gehalten und ebenfalls fest auf den Boden der eisernen Wanne gedrückt. Man füllt nun den Cylinder n mit Wasser oder Oel, bringt brennende Kohlen in den Ofen und erhitzt dadurch das Quecksilber und das Wasser oder Oel, wobei man durch Auf- und Abbewegen des Rührers k die Temperatur der Flüssigkeit in n möglichst gleichförmig zu machen sucht. Durch die Ausdehnung in Folge der Wärme wird die Flüssigkeit im Glaskügelchen (5) dieses sprengen, die Flüssigkeit verwandelt sich bei Erhöhung der Temperatur in Dampf, welcher das Quecksilber in der Glocke m herabdrückt. Ist das Wasser im Cylinder n bis zum Kochen erhitzt oder das Oel durch gut regulirtes Feuer längere Zeit

(Fig. 41.)

auf constante Temperatur erhalten, so notirt man diese Temperatur, ferner das Volumen des Dampfes in der Glocke *m*, den Barometerstand und endlich die Höhe der in der Glocke *m* befindlichen Quecksilbersäule. Letztere wird gefunden, indem man die Spitze des in Millimeter getheilten Stabes *b* bis auf das Niveau des Quecksilbers in der Wanne senkt, den Schieber *c* genau in die Höhe der Quecksilberoberfläche in der Glocke *m* stellt und nun am Stabe *b* die Höhe abliest.

Berechnung der Dampfdichtebestimmung des Alkohols.

1. Gewicht des Alkohols im Kügelchen: 0,1047 Gr.
2. Bei 110° war das Volumen des Alkoholdampfes 82,5 Cc.
3. Das Quecksilber in der Glocke *m* hat 98 Mm. über dem Niveau des Quecksilbers in der Wanne gestanden.
4. Der Barometerstand war (bei 15° Lufttemperatur) 752,3 Mm.

A. Der Dampf stand unter dem Druck der Atmosphäre (der durch die Quecksilbersäule von 752,3 Mm. Höhe des Barometers angegeben ist), vermindert um den Druck der 110° warmen Quecksilbersäule von 98 Mm. Höhe in der Glocke *m*. Um diese beiden Druckkräfte von einander abziehen zu können, müssen sie auf Quecksilber von derselben Temperatur reducirt werden, das sich von 1 bis t^0 im Verhältniss von 1 zu $(1 \times t . 0{,}00018153)$ ausdehnt und im umgekehrten Verhältnisse specifisch leichter wird:

752,3 Mm. Quecksilber bei 15° üben denselben Druck aus wie $\frac{752{,}3}{1 \times 15 . 0{,}00018153}$ $= 750{,}3$ Mm. Quecksilber bei 0°.

98 Mm. Quecksilber bei 110° üben denselben Druck aus wie $\frac{98}{1 + 110 . 0{,}00018153}$ $= 96{,}1$ Mm. bei 0°.

Der Dampf stand also unter $750{,}3 - 96{,}1 = 654{,}2$ Mm. Druck.

B. Könnten die 82,5 Cc. Alkoholdampf von 110° unter 654,2 Mm. Druck auf 0° ohne Condensation erkalten, so wäre nach §. 21 das Volumen bei 0° und 760 Mm. Barometerstand:

$$82{,}5 . \frac{654{,}2}{760} \times \frac{273}{273 + 110^0} = 50{,}6 \text{ Cc.}$$

C. Das Gewicht dieser 50,6 Cc. Alkoholdampf beträgt 0,1047 Gr., 1 Cc. wiegt also bei 0° und 760 Mm. Barometerstand $\frac{0{,}1047}{50{,}6} = 0{,}002069$ Gr.

D. Ein Cc. Luft wiegt bei 0° u. 760 Mm. Barometerstand 0,001293 Gr., das specifische Gewicht des Alkoholdampfes ist also $\frac{0{,}002069}{0{,}001293} = 1{,}600$.

Diese Methode der Dampfdichtebestimmung ist vorzüglich dann anzuwenden, wenn man nur über geringe Mengen der Flüssigkeiten zu verfügen hat, und sie ist sehr bequem, wenn der Siedepunkt derselben unter 100° liegt, wenn zur Füllung des Cylinders *n* Wasser genommen werden kann.

Eine Modification dieses Verfahrens, die bei Substanzen von hohem Siedepunkt noch sehr gute Resultate liefert, ist von Natanson beschrieben (Ann. 98, 301).

Zu dem Dumas'schen Verfahren der Dampfdichtebestimmung wendet man einen leichten Glasballon von 200 bis 400 Cc. Inhalt an,

der statt des gewöhnlichen Halses mit einer ziemlich engen, am Ende zur feinen Spitze ausgezogenen und stumpfwinklig gebogenen Glasröhre versehen ist (Fig. 42).

Er wird durch wiederholtes Auspumpen der Luft und Zuströmenlassen entwässerter Luft getrocknet und dann gewogen, wobei zugleich der Thermometer- und Barometerstand notirt werden. Durch Erwärmen treibt man etwas Luft aus dem Ballon, taucht die Spitze in die Flüssigkeit, deren Dampfdichte bestimmt werden soll, und lässt 5 bis 12 Gr. derselben eintreten. Er wird nun mittelst eines Halters (Fig. 43) in ein Wasser- oder Oelbad zugleich mit einem Thermometer getaucht und darin wenigstens 30° über den Siedepunkt der Flüssigkeit erhitzt (Fig. 44), wobei der Dampf mit Heftigkeit ausströmt und alle Luft mit fortnimmt. Bewegt sich eine an die Spitze gehaltene Flamme nicht mehr, findet

(Fig. 42.)

(Fig. 43.)

(Fig. 44.)

also keine Dampfentwickelung mehr Statt, so schmilzt man mit dem Löthrohr die Spitze zu und notirt die Temperatur des Bades und den Barometerstand. Nach dem Abkühlen und Abtrocknen wird der Ballon wieder gewogen und zuletzt seine Räumlichkeit ausgemessen, indem man ihn mit Quecksilber füllt und dieses ohne Verlust in einen in Cubikcentimeter getheilten Cylinder giesst. Da beim Abkühlen des Ballons der Dampf sich wieder zur Flüssigkeit condensirt hat, so geschieht das Füllen mit Quecksilber einfach durch Abbrechen der Spitze unter Quecksilber, welches in den luftleeren Raum steigen wird.

Berechnung der Dampfdichte des Aethers. — Die zur Berechnung vorliegenden Daten sind:

1. Räumlichkeit des Ballons, durch Ausmessen mit Quecksilber ermittelt: 276 Cc.

2. Gewicht des Ballons mit trockner Luft bei einer Temperatur von 20° und 759 Mm. Barometerstand bestimmt: 49,632 Gr.

3. Gewicht des Ballons mit Aetherdampf von 88°,5 und bei 759,5 Mm. Barometerstand: 49,992 Gr.

A. Die Wägung des mit Luft gefüllten Ballons wurde bei 20⁰ und 759 Mm. Barometerstand ausgeführt; nach §. 21 erfüllen die 276 Cc. Luft von dieser Temperatur und bei diesem Barometerstande bei 0⁰ und 760 Mm. Barometerstand nur 256,8 Cc., woraus folgt — da 1 Cc. Luft unter diesen Umständen 0,001293 Gr. wiegt —, dass das Gewicht der Luft im Ballon $256^{0},8 \times 0,001293 = 0,332$ Gr. beträgt, der luftleere Ballon also $49,632 - 0,332 = 49,300$ Gr. schwer ist.

B. Das Gewicht des Aetherdampfes im Ballon ergiebt sich daraus zu $49,992 - 49,300 = 0,692$ Gr. Dieses waren aber 276 Cc. Aetherdampf bei $88^{0},5$ und 759,5 Mm. Barometerstand, die, wenn sie auf 0⁰ bei einem Barometerstande von 760 Mm., ohne flüssig zu werden, abkühlen könnten, nach §. 21 nur 208,3 Cc. ausfüllen würden. Bei dieser Annahme betrüge das Gewicht eines Cc. Aetherdampf bei 0⁰: $\frac{0,692}{208,3} = 0,003322$ Gr.

C. Dividirt man diese Zahl durch die, welche das Gewicht eines Cc. Luft bei 0⁰ angiebt, so wird der Quotient das specifische Gewicht des Aetherdampfes bei 0⁰ und 760 Mm. Barometerstand sein:

$$\frac{0,003322}{0,001293} = 2,57.$$

Statt bei der Rechnung die Reduction auf 0⁰ und 760 Mm. Barometerstand auszuführen, kann man auch das Gewicht des Dampfes bei der Temperatur und dem Barometerstande, bei welchem er eingeschmolzen wurde, mit dem Gewicht eines gleichen Volumens Luft von derselben Temperatur und bei demselben Barometerstande vergleichen. — Im vorigen Beispiel fasste der Ballon 276 Cc. und der diesen Raum bei $88^{0},5$ und 759,5 Mm. Barometerstand erfüllende Aetherdampf wog 0,692 Gr., also 1 Cc. $= \frac{0,692}{276} = 0,002507$ Gr. Die einen Cc. bei $88^{0},5$ und 759,5 Mm. Barometerstand erfüllende Luft wiegt 0,000976 Gr., das specifische Gewicht des Aetherdampfes ist mithin $\frac{0,002507}{0,000976} = 2,57.$

Sehr häufig tritt bei diesen Bestimmungen der Umstand ein, dass durch den Dampf der Flüssigkeit nicht alle Luft ausgetrieben wurde und beim Oeffnen der Spitze des Ballons unter Quecksilber in diesem eine Luftblase bleibt. Ist dieses der Fall, so leert man erst den Ballon in einen in Cc. getheilten Cylinder, füllt ihn zum zweiten Mal vollständig mit Quecksilber und misst wieder das Volumen desselben; die Differenz beider Messungen giebt das Volumen der im Ballon zurückgebliebenen Luft, für welche eine Correction bei der Berechnung anzubringen ist.

Die gewöhnlich vorkommenden Barometerstände bewirken keinen erheblichen Unterschied in dem Gewichte gleicher Volume Dampf und Luft von derselben Temperatur, ausserdem schwanken sie in der Regel während der kurzen Dauer des Versuchs nur wenig. Lässt man sie unberücksichtigt, zieht aber noch die Luft in Rechnung, welche vielleicht beim Zuschmelzen im Ballon zurückgeblieben war, so kann die Berechnung auf einfachere Weise ausgeführt werden:

$B_{,}$ das Gewicht des mit Luft gefüllten Ballons, $B_{,,}$ das Gewicht des mit Dampf gefüllten Ballons und $P = B_{,,} - B_{,}$ d. h. Differenz beider Wägungen; ferner bezeichne V die Capacität des Ballons und nt das Gewicht von 1 Cc. Luft von t^{0}, bei welcher Temperatur der Ballon mit Luft gewogen wurde, es ist dann $V . nt$ das Gewicht der den Ballon fassenden Luft. Das Gewicht des luftleeren Ballons ist demnach $B_{,} - V . nt$ und das Gewicht des Dampfes

$B_{,,} - (B_{,} - V.nt)$, wofür gesetzt werden kann $B_{,,} - B_{,} + V.nt$, oder, da $B_{,,} - B_{,} = P$ ist, $P + V.nt$. Man hat nur noch nöthig, dieses Gewicht mit dem eines gleichen Volumens Luft von derselben Temperatur T^0 zu vergleichen, bei welcher der Ballon zugeschmolzen wurde. Blieben im Ballon v Cc. Luft, so war das Volumen Dampf im Ballon $V - v$ Cc.; ist nun nT das Gewicht von 1 Cc. Luft von T^0, so wiegt ein dem Volumen Dampf entsprechendes Volumen Luft $(V - v)\ nT$ und das specifische Gewicht S berechnet sich nach der Formel

$$S = \frac{P + V.nt}{(V - v).nT}.$$

Diese Formel bietet dann noch besondere Bequemlichkeit, wenn die Gewichte von 1 Cc. Luft für verschiedene Temperaturen berechnet sind.

Berechnung der obigen Dampfdichtebestimmung des Aethers nach dieser Formel.

$$P = 49{,}992 - 49{,}632 = 0{,}360;$$
$$t = 20^0;\ T = 88^0{,}5;\ V = 276;\ v = 0;$$
$$nt = 0{,}001205;\ nT = 0{,}000976;$$
$$S = \frac{0{,}360 + 276 \,.\, 0{,}001205}{276 \,.\, 0{,}000976} = \frac{0{,}6926}{0{,}2694} = 2{,}57.$$

Tabelle,

welche die Gewichte von 1 Cc. Luft (n) für verschiedene Temperaturen (und 760 Mm. Barometerstand) angiebt.

Grade Celsius	n	Grade Celsius	n	Grade Celsius	n
0	0,001293	110	0,000921	220	0,000715
10	0,001248	120	0,000898	230	0,000701
20	0,001205	130	0,000876	240	0,000688
30	0,001175	140	0,000854	250	0,000674
40	0,001128	150	0,000834	260	0,000662
50	0,001093	160	0,000815	270	0,000650
60	0,001060	170	0,000796	280	0,000638
70	0,001029	180	0,000779	290	0,000626
80	0,001000	190	0,000762	300	0,000616
90	0,000972	200	0,000746	310	0,000605
100	0,000946	210	0,000730	320	0,000595

Das specifische Gewicht eines Dampfes wird zuweilen viel zu hoch gefunden, wenn das Zuschmelzen des Ballons nicht bei einer weit höhern Temperatur geschah, als der Siedepunkt der Flüssigkeit ist. Das specifische Gewicht des Essigsäuredampfes wurde z. B. gefunden

bei	125°	140°	160°	190°	219°	230°	250°	280°	300°	338°
zu	3,20	2,90	2,48	2,30	2,17	2,09	2,08	2,08	2,08	2,08.

Bei solchen Flüssigkeiten muss der Ballon sehr weit über ihren Siedepunkt erhitzt werden und von der Richtigkeit des Resultats kann man erst dann überzeugt sein, wenn zwei bei verschiedenen Temperaturen ausgeführte Bestimmungen gleiche Zahlen ergeben.

§. 26. Beziehungen zwischen dem specifischen Gewichte der Dämpfe und der Zusammensetzung. — Diese treten

am deutlichsten hervor, wenn man die Räume vergleicht, welche die Molecüle der Verbindungen in Gasform einnehmen. Die Räume ergeben sich durch Division des specifischen Gewichts in die Zahl, welche das Gewicht eines Molecüls der Verbindung ausdrückt. Bei Vergleichung dieser Räume findet man: dass 1 Molecül einer organischen Verbindung in Dampfform immer den Raum von 2 Atomen Sauerstoff einnimmt.

		Molecül.	Spec. Gew. des Dampfes.	Relative Raumerfüllung.
Sauerstoff	$Θ$	16	1,108	14,44
Holzgeist . . . : .	$ЄH_4Θ$	32	1,11	28,88
Weingeist	$Є_2H_6Θ$	46	1,59	28,88
Essigsäure	$Є_2H_4Θ_2$	60	2,08	28,88
Essigäther	$Є_4H_8Θ_2$	88	3,04	28,88
Essigsäureanhydrid	$Є_4H_6Θ_3$	102	3,53	28,88
Aether	$Є_4H_{10}Θ$	74	2,56	28,88
Aethyl	$Є_4H_{10}$	58	2,00	28,88
Benzoesäure-Aethyläther	$Є_9H_{10}Θ_2$	150	5,19	28,88
Naphtalin	$Є_{10}H_8$	128	4,43	28,88

Die Tabelle zeigt, dass man das specifische Gewicht des Dampfes einer flüchtigen organischen Verbindung von vornherein berechnen kann, wenn man das Gewicht ihres Molecüls durch 28,88 dividirt. — Das specifische Gewicht der Dämpfe ist nur abhängig von dem Moleculargewicht, nicht von den übrigen Eigenschaften der Verbindung, es ist gleich bei allen den Verbindungen, welche ein gleiches Moleculargewicht besitzen:

Das Molecül der Ameisensäure $ЄH_2Θ_2$ und des Weingeistes $Є_2H_6Θ$ ist 46, beide besitzen gleiches specifisches Gewicht des Dampfes = 1,59. Carbolsäure $Є_6H_6Θ$ und Zweifach-Schwefelmethyl $Є_2H_6S_2$ besitzen das Moleculargewicht 94 und daher gleiche Dampfdichte = 3,255.

Aus dem specifischen Gewicht des Dampfes kann auch das Gewicht des Molecüls einer Verbindung berechnet werden, das specifische Gewicht mit 28,88 multiplicirt liefert diese Zahl.

Wir kennen nur wenige Verbindungen, welche in Dampfform den Raum von 4 At. Sauerstoff erfüllen, und zwar hat man immer Grund zur Vermuthung, dass in höherer Temperatur eine Spaltung eingetreten ist, man also statt den Dampf einer Verbindung den zweier gemessen oder gewogen hat. Condensirt sich bei der Abkühlung wieder die ursprüngliche Verbindung, so hat diese sich aufs Neue aus den Bestandtheilen gebildet, in welche sie in höherer Temperatur zerfiel.

Einige durch directe Addition oder durch Umlagerung eines mehratomigen Radicals gebildete Verbindungen zeigen diese Spaltungen in höherer Temperatur, z. B. NH_4Cl, PCl_5, $SH_2Θ_4$, u. s. w.

Wird irgend eine chemische Reaction ausgedrückt durch die Gleichung $A = B$, wo A die auf einander einwirkenden Stoffe, B die Producte der Reaction bedeuten, und drückt ferner VA die Volume der Körper vor, VB die Volume der Körper nach der Reaction aus, so sind drei Fälle zu unterscheiden.

1. $VA = VB$; d. h. die Zahl der Volume vor der Reaction ist gleich der Zahl der Volume nach der Reaction. Aus 4 Vol. entstehen wieder 4 Vol., oder aus 6 Vol. wieder 6 Vol., oder was dasselbe ist, da jede Verbindung 2 Vol. in Dampfform einnimmt, aus 2 Molecülen entstehen wieder zwei Molecüle, aus 3 Molecülen entstehen 3 Molecüle.

2. $VA > VB$; d. h. die Zahl der Volume vor der Reaction ist grösser als nach der Reaction. Aus 4 Vol. (oder 2 Molecülen) entstehen z. B. nur 2 Vol. (oder 1 Molecül).

3. $VA < VB$; d. h. die Zahl der Volume vor der Reaction ist kleiner als nach der Reaction. Aus 2 Vol. (1 Molecül) entstehen z. B. 4 Vol. (oder 2 Molecüle).

Man hat alle zu 1 gehörigen Metamorphosen Substitution, alle zu 2 gehörigen Zusammensetzung und alle zu 3 gehörigen Zersetzung genannt. (Mendeljeff, Chem. Centralblatt 1858, Nr. 53 u. 54.)

§. 27. Beziehungen zwischen dem specifischen Gewicht und der Zusammensetzung der Flüssigkeiten. Specifisches Volumen*). — Sie stellen sich hier nicht so einfach heraus, wie bei den Gasen. Während bei diesen von einer rationellen Formel ganz abgesehen werden konnte und die specifischen Gewichte nur abhängig von dem Gewichte eines Molecüls waren, zeigen sich bei den Flüssigkeiten nur Regelmässigkeiten im specifischen Gewicht, wenn man auch auf die rationelle Formel Rücksicht nimmt. — Wie bei den Gasen erkennt man die Beziehungen zwischen dem specifischen Gewicht und der Zusammensetzung der Flüssigkeiten am leichtesten, wenn man die von einem Molecül derselben erfüllten Räume vergleicht; man nennt diese relativen Räume specifische Volume. Sie sind gegeben durch die Quotienten aus dem specifischen Gewicht in das Gewicht eines Molecüls und man kann sie sich auf bestimmte Volumeneinheiten bezogen denken, wenn man die Gewichte der Molecüle z. B. Grammen bedeuten lässt; sie bedeuten dann Cubiccentimeter. Z. B.:

	Spec. Gew.	Gew. des Molec. in Grm.		Spec. Vol. in Cubikc.
Weingeist	0,8095	46	$\frac{46}{0,8095}$	56,8
Aldehyd	0,8009	44	$\frac{44}{0,8009}$	54,9

Die specifischen Volume sind nur vergleichbar bei Temperaturen, bei welchen die Spannkraft der Dämpfe dieselbe ist, z. B. bei dem Siedepunkt, oder annähernd bei Temperaturen, die gleich weit vom Siedepunkt entfernt sind. Von den dann sich ergebenden Regelmässigkeiten findet man Nichts, wenn die specifischen Volume für gleiche Temperaturen verglichen werden. Die Ermittelung des specifischen Volumens hat daher eigentlich nur Werth für unzersetzt siedende Substanzen, deren specifisches Gewicht beim Siedepunkt bestimmt werden kann.

Zur Feststellung des specifischen Volumens muss ausser dem Gewichte eines Molecüls, der Siedepunkt, das specifische

*) Kopp, Ann. 96, 153 und 303; 97, 374; 100, 19.

Gewicht und die Ausdehnung bis zum Siedepunkte bekannt sein, welche Eigenschaften nach früher beschriebenen Methoden ermittelt werden.

Aus diesen Daten berechnet man das specifische Volumen nach der Formel $\frac{G}{S_0}V$, wo G das Gewicht des Molecüls, S_0 das specifische Gewicht bei 0^0 und V das Volumen beim Siedepunkt bezeichnen;

z. B. Weingeist $€_2 H_6 \Theta$;

$G = 46$; $S_0 = 0{,}8095$; $V = 10945$; spec. Vol. bei $78^0 = \frac{46}{0{,}8095} \times 10945 = 62{,}2$.

Es ergeben sich folgende Regelmässigkeiten für die specifischen Volume der Flüssigkeiten, wenn man die von demselben Typus sich ableitenden Gruppen vergleicht:

1. Der Zusammensetzungsdifferenz $€H_2$ entspricht eine Differenz von 22 im specifischen Volumen:

		Spec. Vol.
Holzgeist . . .	$€ H_4 \Theta$	41,9 bis 42,2
Weingeist . .	$€_2 H_6 \Theta$	61,8 „ 62,5
Amylalkohol	$€_5 H_{12} \Theta$	123,6 „ 124,4
Ameisensäure	$€ H_2 \Theta_2$	40,9 „ 41,8
Essigsäure . .	$€_2 H_4 \Theta_2$	63,5 „ 63,8
Propionsäure	$€_3 H_6 \Theta_2$	85,4

2. Isomerische Verbindungen haben beim Siedepunkt gleiche specifische Volume.

		Spec. Vol.
Essigsäure	$€_2 H_4 \Theta_2$	63,5 bis 63,8
Ameisensäure-Methyläther	$€_2 H_4 \Theta_2$	63,4

3. Ein Atom Kohlenstoff kann durch zwei Atome Wasserstoff ersetzt werden, ohne dass sich dadurch das specifische Volumen der Verbindung wesentlich ändert.

		Spec. Vol.
Benzoesäure	$€_7 H_6 \Theta_2$	126,9
Valeriansäure	$€_5 H_{10} \Theta_2$	130,2 bis 131,2
Buttersäure-Methyläther .	$€_5 H_{10} \Theta_2$	125,7 „ 127,3
Propionsäure-Aethyläther	$€_5 H_{10} \Theta_2$	125,8
Bittermandelöl	$€_7 H_6 \Theta$	118,4
Valeraldehyd	$€_5 H_{10} \Theta$	117,3 „ 120,3
Cymen	$€_{10} H_{14}$	183,5 „ 185,2
Butyl	$€_8 H_{18}$	184,5 „ 186,6

4. Die specifischen Volume einiger Elemente haben folgenden Werth:

$€ = 11$. $H = 5{,}5$. Θ im Radical $= 12{,}2$. Θ ausserhalb des Radicals $= 7{,}8$. S den Sauerstoff ersetzend im Radical $= 28{,}6$ bis $28{,}8$. S den Sauerstoff ersetzend ausserhalb des Radicals 23. $Cl = 22{,}8$.

Br = 27,8. J = 37,5. N in den flüchtigen Basen = 2,3. ƟN in den Cyanverbindungen = 28. $N\Theta_2$ in den Nitroverbindungen = 33. Das specifische Volumen einer Verbindung $Ɵ_a H_b \Theta_c \Theta_d$ beim Siedepunkt ist 11 a + 5,5 b + 12,2 c + 7,8 d.

5. Das specifische Volumen kann dazu dienen den Typus einer Verbindung festzustellen.

(Aceton und) Propylaldehyd leiten einige Chemiker vom Typus Wasserstoff $\left(\begin{matrix} Ɵ_2 H_3 \Theta \\ Ɵ H_3 \end{matrix}\right\} \Bigg) \; \begin{matrix} Ɵ_3 H_5 \Theta \\ H \end{matrix}\Big\}$, andere vom Typus Wasser $\begin{matrix} Ɵ_3 H_5 \\ H \end{matrix}\Big\} \Theta$ ab. — Das für den Siedepunkt gefundene spec. Vol. ist 77,3; für $\begin{matrix} Ɵ_3 H_5 \Theta \\ H \end{matrix}\Big\}$ berechnet es sich zu 3 . 11 + 6 . 5,5 + 12,2 = 78,2; für $\begin{matrix} Ɵ_3 H_5 \\ H \end{matrix}\Big\} \Theta$ berechnet es sich zu 3 . 11 + 6 . 5,8 + 7,8 = 73,8. — Mit dem Versuch stimmt also nur die erste Zahl, während die letztere das specifische Volumen des Allylalkohols sein wird.

Kurze Charakteristik einiger organischer Verbindungen.

§. 28. Schon §. 4 ist erwähnt, dass sich eine grosse Zahl der organischen Verbindungen auf die drei Typen $\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\Big\}, \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\Big\} \Theta, \begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\Bigg\} N$, oder Vielfache derselben zurückführen lassen. Wir nehmen hier als Haupttypus $\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\Bigg\} N$ und nicht $\begin{matrix} H \\ H \\ H \\ H \\ Cl \end{matrix}\Bigg\} N$, weil jenem weit mehr Verbindungen angehören, als diesem. — Wir verweisen hier auch noch auf §. 7, in welchem erwähnt wurde, dass man einer organischen Verbindung mehrere rationelle Formeln geben, sie also auf mehrere Typen beziehen kann, wenn die rationelle Formel nur eine Umsetzungsformel sein soll; dass man dagegen an einer rationellen Formel festhalten muss, also nur auf einen Typus beziehen darf, wenn sie Constitutionsformel sein soll; dass man aber in der Kenntniss der physikalischen Eigenschaften noch zu wenig vorgeschritten ist, um schon rationelle Formeln im letztern Sinne mit Wahrscheinlichkeit aufstellen zu können. Wenn daher im Folgenden Verbindungen von einem Typus abgeleitet sind, so hat dieses nur die Bedeutung, dass die angenommene Ableitung Aufschluss über die meisten Zersetzungen einer Verbindung und ihre Verhältnisse zu anderen Verbindungen giebt; bei einigen Verbindungen ist man gezwungen sie in Rücksicht auf ihre Metamorphosen bald auf den einen, bald auf den andern Typus zu beziehen.

§. 29. Erster Typus: $\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}$. Es gehören hieher alle Kohlenwasserstoffe.

1. Die Kohlenwasserstoffe der allgemeinen Formel $\left.\begin{matrix} C_n\,H_{2n+1} \\ H \end{matrix}\right\}$, z. B.:

$$\underset{\text{Methylwasserstoff.}}{\left.\begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix}\right\}}, \qquad \underset{\text{Aethylwasserstoff.}}{\left.\begin{matrix} C_2\,H_5 \\ H \end{matrix}\right\}}, \quad \text{u. s. w.}$$

2. Die sogenannten Alkoholradicale, $\left.\begin{matrix} C_n\,H_{2n+1} \\ C_n\,H_{2n+1} \end{matrix}\right\}$, z. B.:

$$\underset{\text{Methyl - Aethyl.}}{\left.\begin{matrix} C\,H_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\}}, \qquad \underset{\text{Aethyl.}}{\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\}}, \quad \text{u. s. w.}$$

3. Die Kohlenwasserstoffe $C_n\,H_{2n}$, z. B.:

$$\underset{\text{Elayl.}}{C_2H_4}, \quad \underset{\text{Propylen.}}{C_3H_6}, \quad \text{u. s. w.}$$

Diese Kohlenwasserstoffe sind die isolirten Radicale der zweisäurigen Glycolalkohole und verbinden sich daher direct z. B. mit 2 Cl. Mehreren Zersetzungen zufolge können sie aber auch als Wasserstoffverbindungen einsäuriger Alkohole angesehen werden, z. B. Propylen als $\left.\begin{matrix} C_3\,H_5 \\ H \end{matrix}\right\}$.

4. Die den aromatischen Säuren verwandten Kohlenwasserstoffe $C_n\,H_{2n-6}$, z. B.:

$$\underset{\text{Benzol.}}{C_6H_6}, \quad \underset{\text{Toluol.}}{C_7H_8}, \quad \text{u. s. w.}$$

Auch diesen kann man mehrere rationelle Formeln beilegen. Das Benzol, $C_6\,H_6$, vereinigt sich direct mit Chlor zu $C_6\,H_6\,Cl_6$ und erscheint deshalb als ein isolirtes mehratomiges Radical; es lässt sich aber auch in Ansehung anderer Verhältnisse als

$$\underset{\text{Phenylwasserstoff.}}{\left.\begin{matrix} C_6\,H_5 \\ H \end{matrix}\right\}}$$

betrachten.

Noch viele andere Kohlenwasserstoffe sind bekannt, die aber entweder isolirt stehen oder noch wenig untersucht sind, z. B.:

$$\underset{\text{Allyl.}}{C_6H_{10}}; \qquad \underset{\text{Cinnamol.}}{C_8H_8}; \qquad \underset{\text{Terpentinöl.}}{C_{10}H_{16}},$$

und eine grosse Menge flüchtiger Oele von derselben Zusammensetzung,

$$\underset{\text{Naphtalin.}}{C_{10}H_8}, \quad \text{u. s. w.}$$

§. 30. Die Aldehyde und Acetone leitet man vom Typus $\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}$ ab.

1. Aldehyde der fetten Säuren: $\left.\begin{matrix} C_n\,H_{2n-1}\,O \\ H \end{matrix}\right\}$, z. B.:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\ H\end{matrix}\right\}, \qquad \left.\begin{matrix}C_5H_9O\\ H\end{matrix}\right\}, \quad \text{u. s. w.}$$

Acetaldehyd. Valeraldehyd.

Es ist wohl namentlich das specifische Volumen (§. 27) und die Leichtigkeit, mit welcher die Aldehyde durch Sauerstoffaufnahme in Säuren übergehen, weshalb man in ihnen dasselbe einatomige Radical wie in diesen letzteren angenommen hat. Die Aldehyde sind isomer, aber nicht identisch mit den Aethern der zweisäurigen Glycolalkohole und können wie diese auf den Typus $\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O$, in welchem beide Atome H durch das zweiatomige Radical des Glycolalkohols substituirt sind, bezogen werden, z. B.:

$$C_2H_4\} O.$$

Acetaldehyd,
Acetylglycoläther.

In der That lassen sich die meisten Zersetzungen leichter aus der letzten Gleichung erklären.

2. Aldehyde der aromatischen Säuren: $\left.\begin{matrix}C_nH_{2n-9}O\\ H\end{matrix}\right\}$, z. B.:

$$\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\ H\end{matrix}\right\}, \quad \text{u. s. w.}$$

Benzaldehyd.

Auch diesen kann die Formel

$$C_nH_{2n-8}\} O \quad (\text{z. B. } C_7H_6\} O)$$

gegeben werden.

Einzelne nicht diesen Reihen angehörende Aldehyde sind

$$C_3H_4O, \qquad C_5H_4O_2, \quad \text{u. s. w.}$$

Acrolein. Furfurol.

Die meisten Aldehyde können durch Oxydation aus einsäurigen Alkoholen, oder durch Wasserentziehung aus den zweisäurigen Alkoholen oder aus mehreren Säuren ($C_nH_{2n}O_2$, fette Säuren, $C_nH_{2n-8}O_2$, aromatische Säuren) durch Destillation eines Gemisches ihrer Salze mit ameisensauren Salzen dargestellt werden; alle verwandeln sich durch Sauerstoffaufnahme in Säuren und sehr viele vereinigen sich mit sauren schwefligsauren Alkalien zu krystallisirenden Verbindungen.

Es ist nur ein Aldehyd einer zweibasischen Säure bekannt, Glyoxal — $\left.\begin{matrix}C_2O_2\\ H_2\end{matrix}\right\}$ — Aldehyd der Oxalsäure.

Wie die einatomigen Aldehyde vereinigt er sich mit den sauren schwefligsauren Salzen und geht durch Sauerstoffaufnahme in Säuren über. Durch Aufnahme von 1 At. O entsteht

$$\left.\begin{matrix}C_2O_2\\ H_2\end{matrix}\right\} O,$$

Glyoxylsäure.

durch Aufnahme eines zweiten Atoms Θ:

$$\left.\begin{matrix}\text{Є}_2\Theta_2\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2.$$

Oxalsäure.

Von dem gemischten Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta \atop \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$, welchem die Glyoxylsäure angehört, leitet sich auch die salicylige Säure $\left.\begin{matrix} & H\\ \text{Є}_7H_4 & \Theta\\ & H\end{matrix}\right\}\Theta$ ab, welche ein Mittelglied zwischen dem eigentlichen noch unbekannten Aldehyd der Salicylsäure $\left(\left.\begin{matrix}\text{Є}_7H_4\Theta\\ H_2\end{matrix}\right\}\right.$, isomer mit Bittermandelöl$\left.\right)$ und der Salicylsäure $\left.\begin{matrix}\text{Є}_7H_4\Theta_2\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$ ist.

3. Acetone. — Man bezieht sie ziemlich allgemein auf den Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$, in welchem man ein Atom H durch ein einatomiges Säureradical, das andere Atom H durch ein einatomiges Alkoholradical ersetzt denkt, z. B.:

$$\left.\begin{matrix}\text{Є}_2H_3\Theta\\ \text{Є}H_3\end{matrix}\right\};$$

Aceton der Essigsäure.

sie entsprechen demnach den Aldehyden, in welchen 1 At. H durch ein Alkoholradical substituirt wäre. Alle Versuche, direct in die Aldehyde ein Alkoholradical einzuführen und so Acetone darzustellen, sind bis jetzt fehlgeschlagen.

Die Acetone entstehen bei trockner Destillation der Salze vieler einbasischen Säuren, vereinigen sich wie die Aldehyde mit sauren schwefligsauren Alkalien, absorbiren aber nicht an der Luft Sauerstoff unter Bildung einer Säure.

§. 31. In anderen Gruppen von Verbindungen nimmt man die Radicale wie im Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$ geordnet an, nur ist an die Stelle des einen Atoms H Cl, Br, J oder Cy getreten, man kann deshalb als Repräsentant dieser Verbindungen $\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$ nehmen. Sie unterscheiden sich hauptsächlich von den in vorigen §§. erwähnten Verbindungen dadurch, dass sie wegen der starken Verwandtschaft des Cl, Br und J zu anderen Stoffen sehr leicht Zersetzungen erleiden.

1. Chlorüre, Bromüre und Jodüre der einsäurigen Alkohole. — Diese sind nach der allgemeinen Formel $\left.\begin{matrix}\text{Є}_nH_{2n+1}\\ Cl\end{matrix}\right\}$ zusammengesetzt, z. B.:

$$\left.\begin{matrix}\text{Є}H_3\\ Cl\end{matrix}\right\}, \qquad \left.\begin{matrix}\text{Є}_2H_5\\ J\end{matrix}\right\};$$

Methylchlorür. Aethyljodür.

oder nach der Formel $\left.\begin{matrix}\text{Є}_n H_{2n-1}\\ Cl\end{matrix}\right\}$, z. B.:

$$\left.\begin{matrix}\text{Є}_3 H_5\\ Cl\end{matrix}\right\};$$

Allylchlorür.

oder nach der Formel $\left.\begin{matrix}\text{Є}_n H_{2n-7}\\ Cl\end{matrix}\right\}$, z. B.:

$$\left.\begin{matrix}\text{Є}_7 H_7\\ Cl\end{matrix}\right\}$$

Benzylchlorür.

Sie können durch directe Einwirkung des Chlors auf die Wasserstoffverbindungen dargestellt werden, z. B.:

$$\left.\begin{matrix}\text{Є} H_3\\ H\end{matrix}\right\} + 2 Cl = \left.\begin{matrix}\text{Є} H_3\\ Cl\end{matrix}\right\} + HCl;$$

Methylwasserstoff. Methylchlorür.

oder durch Einwirkung der Salzsäure (oder Brom- oder Jodwasserstoffsäure) auf die Alkohole, z. B.:

$$\left.\begin{matrix}\text{Є}_2 H_5\\ H\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}H\\ Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}\text{Є}_2 H_5\\ Cl\end{matrix}\right\} + H_2\Theta;$$

Weingeist. Aethylchlorür.

oder durch Einwirkung des Chlor- (oder Brom- oder Jod-) Phosphors auf die Alkohole, z. B.:

$$6\left.\begin{matrix}\text{Є}_2 H_5\\ H\end{matrix}\right\}\Theta + PBr_5 = 5\left.\begin{matrix}\text{Є}_2 H_5\\ Br\end{matrix}\right\} + PH_2(\text{Є}_2 H_5)\Theta_4 + 2 H_2\Theta.$$

Weingeist. Aethylbromür. Aethylphosphorsäure.

Obgleich die Zersetzungen der Chlorverbindungen im Allgemeinen nach derselben Formel vor sich gehen wie die der Brom- und Jodverbindungen, so findet doch ein Unterschied hinsichtlich der Leichtigkeit Statt, mit welcher diese Zersetzungen erfolgen, und zwar zerlegt sich am leichtesten das Jodür, etwas schwieriger das Bromür, und am wenigsten leicht das Chlorür. — Einige der wichtigsten Zersetzungen sind: Mit Alkalimetallen bildet sich ein sogenanntes Alkoholradical:

$$2\left.\begin{matrix}\text{Є}_2 H_5\\ J\end{matrix}\right\} + 2 Na = \left.\begin{matrix}\text{Є}_2 H_5\\ \text{Є}_2 H_5\end{matrix}\right\} + 2 NaJ;$$

Aethyljodür. Aethyl.

mit wässerigem Kali entsteht der Alkohol:

$$\left.\begin{matrix}\text{Є}_2 H_5\\ J\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K\\ H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}\text{Є}_2 H_5\\ H\end{matrix}\right\}\Theta + KJ;$$

Aethyljodür. Weingeist.

mit Kaliumalkoholaten entstehen Aether:

$$\left.\begin{matrix}\text{Є}_2 H_5\\ K\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}\text{Є} H_3\\ J\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}\text{Є}_2 H_5\\ \text{Є} H_3\end{matrix}\right\}\Theta + KJ;$$

Kaliumäthylat. Methyljodür. Aethyl-Methyläther.

mit den Salzen der Säuren entstehen zusammengesetzte Aether:

$$\left.\begin{matrix}\text{Є}_2 H_3\Theta\\ Ag\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}\text{Є}_2 H_5\\ J\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}\text{Є}_2 H_3\Theta\\ \text{Є}_2 H_5\end{matrix}\right\}\Theta + AgJ;$$

Essigsaures Silber. Aethyljodür. Essigsäure-Aethyläther.

mit Ammoniak bilden sich Aminbasen:

$$\left.\begin{matrix}Є_2H_5\\J\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}Є_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N, HJ.$$

Aethyljodür. Jodwasserstoffsaures Aethylamin.

Den Chlorüren, Bromüren und Jodüren der Alkohole schliessen sich die Nitrile an, die man auch als Salpetrigsäureäther und Nitrosubstitutionsproducte betrachtet, z. B.:

$$\left.\begin{matrix}Є_2H_5\\N\Theta_2\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}N\Theta\\Є_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta.$$

Aethylnitril. Salpetrigsäure - Aethyläther.

$$\left.\begin{matrix}Є_6H_5\\N\Theta_2\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}Є_6H_4(N\Theta_2)\\H\end{matrix}\right\}.$$

Benzolnitril. Nitrobenzol.

Sie entstehen bei Einwirkung der Salpetersäure auf Alkohole oder Kohlenwasserstoffe und einige werden von Alkalien unter Regenerirung des Alkohols und Bildung eines salpetrigsauren Salzes zersetzt, z. B.:

$$\left.\begin{matrix}Є_2H_5\\N\Theta_2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}Є_2H_5\\H\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}K\\N\Theta_2\end{matrix}\right\}.$$

Aethylnitril. Weingeist. Kaliumnitril.

Besonders bemerkenswerth ist das Verhalten vieler gegen reducirende Substanzen, wobei eine dem Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ angehörende Verbindung entsteht:

$$\left.\begin{matrix}Є_6H_5\\N\Theta_2\end{matrix}\right\} + 6\,H = \left.\begin{matrix}Є_6H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N + 2\,H_2\Theta.$$

Benzolnitril. Anilin.

Die Cyanüre der Alkohole rechnet man zu demselben Typus $\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$ und giebt z. B. dem Cyanäthyl die Formel $Є_2\left.\begin{matrix}H_5\\Cy\end{matrix}\right\}$; ihre Bildung aus den Jodüren der Alkohole und Cyankalium spricht für diese Ableitung:

$$\left.\begin{matrix}Є_2H_5\\J\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K\\Cy\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}Є_2H_5\\Cy\end{matrix}\right\} + KJ.$$

Aethyljodür. Cyanäthyl.

Auch ist das specifische Volumen dieser Ansicht günstig, denn danach scheint die Atomgruppe $ЄN$, deren specifisches Volumen 28 ist, darin vorzukommen. Die Cyanüre verhalten sich jedoch gegen Reagentien wesentlich verschieden von den Chlorüren, Bromüren und Jodüren, es ist noch nicht geglückt das Cyan in andere Verbindungen überzuführen. Dieses zusammengehalten mit ihrer Bildung aus den Ammoniumsalzen der Säuren, aus welchen sie durch Abgabe von $2\,H_2\Theta$ entstehen, —

$$Є_2H_3(NH_4)\Theta_2 - 2\,H_2\Theta = Є_2H_3N -$$

Essigsaures Ammonium. Cyanmethyl.

spricht mehr dafür sie als Nitrile der Säuren anzusehen und sie

vom Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ abzuleiten, in welchem die 3 At. H durch ein dreiatomiges Radical ersetzt sind: $\left.\overset{'''}{\text{Ꞓ}_2}H_3\right\}N$. — Durch Kochen mit Säuren oder Alkalien nehmen die Nitrile $2\,H_2\Theta$ auf und verwandeln sich wieder in Ammoniak und die Säure, z. B.:

$$\left.\overset{'''}{\text{Ꞓ}_3}H_5\right\}N + 2\,H_2\Theta = \text{Ꞓ}_3H_3\Theta_2 + NH_3.$$

Propionitril, Cyanäthyl. — Propionsäure.

2. Chlorüre, Bromüre und Jodüre zweisäuriger Alkohole. — Die zweiatomigen Radicale der Glycolalkohole können 2 Molecüle des Typus $\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$ zusammenhalten: $\left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}_2H_4\\Cl_2\end{matrix}\right\}$. Man erhält diese Verbindungen durch directe Vereinigung der Radicale dieser Glycolalkohole (der Kohlenwasserstoffe Ꞓ_nH_{2n}) mit Cl_2, Br_2, J_2 und auch durch Einwirkung der Chlor- (Brom- und Jod-) Verbindungen des Phosphors auf die Glycolalkohole:

$$\left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 + 2\,PCl_5 = \left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}_2H_4\\Cl_2\end{matrix}\right\} + 2\,PCl_3\Theta + 2\,HCl.$$

Aethylglycol-alkohol. — Acetylglycol-chlorür.

Verbindungen der Glycolalkohole, z. B. die zusammengesetzten Aether, entstehen bei Einwirkung dieser Chlorüre u. s. w. auf die Silbersalze:

$$\left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}_2H_4\\J_2\end{matrix}\right\} + 2\left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}_2H_3\Theta\\Ag\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}_2H_4\\(\text{Ꞓ}_2H_3\Theta_2)_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 + 2\,AgJ.$$

Glycoljodür. — Essigsaures Silber. — Essigsäure-Glycoläther.

Beim Kochen mit Alkalien zerlegen sie sich und bilden Chlorüre (Bromüre und Jodüre) der einsäurigen Alkohole $\left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}_nH_{2n-1}\\Cl\end{matrix}\right\}$, z. B.:

$$\left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}_2H_4\\Cl_2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}_2H_3\\Cl\end{matrix}\right\} + KCl.$$

Aethylglycol-chlorür. — Vinylchlorür.

Dem gemischten Typus $\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\\\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\end{matrix}$ angehörende Verbindungen werden beim Erhitzen der Glycolalkohole mit den Wasserstoffsäuren gewonnen, z. B.:

$$\text{Ꞓ}_2H_6\Theta_2 + HCl = \begin{matrix}\left.H\right\}\Theta\\\text{Ꞓ}_2H_4\\\left.Cl\right\}\end{matrix} + H_2\Theta.$$

Aethylglycol-alkohol. — Oxyglycol-chlorür.

Mit Kali behandelt liefern diese Oxychlorüre die eigentlichen Aether der Glycolalkohole, z. B.: $\text{Ꞓ}_2H_4,\Theta$.

Mit den Chlorüren der Glycolalkohole isomerische, in den Eigenschaften aber davon abweichende Verbindungen entstehen aus den Aldehyden und den Chlor- (Brom- und Jod-) Verbindungen des Phosphors:

$$\underset{\text{Acetaldehyd.}}{Ɛ_2H_4Θ} + PCl_5 = Ɛ_2H_4Cl_2 + PCl_3Θ.$$

3. Chlorüre, Bromüre und Jodüre der dreisäurigen Alkohole. — Von diesen Alkoholen ist bis jetzt nur das Glycerin $\left.\begin{matrix}Ɛ_3H_5\\H_3\end{matrix}\right\}Θ_3$ genauer untersucht.

Bei Einwirkung der Chlor- (Brom- und Jod-) Wasserstoffsäure oder des Chlor- (Brom- und Jod-) Phosphors erhält man verschiedene Verbindungen, von denen wir hier nur einige erwähnen, für die übrigen auf das Glycerin im speciellen Theil verweisen.

Unter den Producten aus Bromphosphor und Glycerin ist das Bromür des Glycerins $\left.\begin{matrix}Ɛ_3H_5\\Br_3\end{matrix}\right\}$, das sich vom Typus $\left.\begin{matrix}H_3\\Cl_3\end{matrix}\right\}$ ableitet; dann kommen noch zwei andere Verbindungen vor, die gemischten Typen angehören:

$$\underset{\text{Typus.}}{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}Θ_2\\\left.\begin{matrix}H\\Br\end{matrix}\right\}\end{matrix}}, \quad \underset{\text{Monobromhydrin.}}{\left.\begin{matrix}H_2\\Ɛ_3H_5\\Br\end{matrix}\right\}Θ_2}; \quad \underset{\text{Typus.}}{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}Θ\\\left.\begin{matrix}H_2\\Br_2\end{matrix}\right\}\end{matrix}}, \quad \underset{\text{Dibromhydrin.}}{\left.\begin{matrix}H\\Ɛ_3H_5\\Br_2\end{matrix}\right\}Θ}.$$

Dem Typus $\left.\begin{matrix}H_3\\Cl_3\end{matrix}\right\}$ angehörende Verbindungen, die aber nicht identisch mit den aus dreisäurigen Alkoholen mit Wasserstoffsäuren oder Chlor- und Bromverbindungen des Phosphors dargestellten Verbindungen sind, können durch Einwirkung von Brom z. B. auf andere vom Typus Wasserstoff oder Chlorwasserstoff sich ableitende Verbindungen dargestellt werden: Jodallyl, $Ɛ_3H_5J$, mit Brom behandelt liefert $Ɛ_3H_5Br_3$ (Siedep. 218°); Brompropylen, $Ɛ_3H_6Br_2$, mit Brom behandelt liefert $Ɛ_3H_5Br_3$ (Siedep. 195°); Bromallyl, $Ɛ_3H_5Br$, mit Brom behandelt liefert $Ɛ_3H_5Br_3$ (Siedep. 195°, vielleicht identisch mit vorhergehender Verbindung).

§. 32. Chlorüre, Bromüre und Jodüre der Säuren. — Nur die Chlorüre sind genauer untersucht.

1. Chlorüre einbasischer Säuren. — Fast ausschliesslich werden zur Darstellung dieser Verbindungen die Chlorüre des Phosphors angewandt, die man auf die Säuren oder ihre Salze einwirken lässt, z. B.:

$$\underset{\text{Essigsäure.}}{\left.\begin{matrix}Ɛ_2H_3Θ\\H\end{matrix}\right\}Θ} + PCl_5 = \underset{\text{Acetylchlorür.}}{\left.\begin{matrix}Ɛ_2H_3Θ\\Cl\end{matrix}\right\}} + PCl_3Θ + HCl;$$

$$\underset{\text{Essigsaures Kalium.}}{3\left.\begin{matrix}Ɛ_2H_3Θ\\K\end{matrix}\right\}Θ} + PCl_3Θ = \underset{\text{Acetylchlorür.}}{3\left.\begin{matrix}Ɛ_2H_3Θ\\Cl\end{matrix}\right\}} + PK_3Θ_4.$$

Wasser zerlegt die Chlorüre in Salzsäure und die Säure, deren Radical im Chlorür vorkommt:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\ Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta + HCl.$$

Acetylchlorür. Essigsäure.

Die Alkohole bilden mit ihnen Salzsäure und zusammengesetzte Aether:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\ Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\ H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta + HCl.$$

Acetylchlorür. Weingeist. Essigsäure-Aethyläther.

Bei Einwirkung auf Salze entstehen Säureanhydride:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\ Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\ K\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\ C_2H_3\Theta\end{matrix}\right\}\Theta + KCl.$$

Acetylchlorür. Essigsaures Kalium. Essigsäure-anhydrid.

Mit Ammoniak erzeugen sie Amide und Salzsäure:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\ Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N + HCl.$$

Acetylchlorür. Acetamid.

2. Chlorüre zweibasischer Säuren. — Ihr Typus ist $\left.\begin{matrix}H_2\\ Cl_2\end{matrix}\right\}$. Ihre Darstellung geschieht wie die der Chlorüre der einbasischen Säuren mit Hülfe des Phosphorchlorids:

$$\left.\begin{matrix}C_4H_4\Theta_2\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 + 2\,PCl_5 = \left.\begin{matrix}C_4H_4\Theta_2\\ Cl_2\end{matrix}\right\} + 2\,PCl_3\Theta + 2\,HCl.$$

Bernsteinsäure. Succinylchlorür.

Ihre Zersetzungen mit Wasser, mit Alkoholen und Ammoniak sind die nämlichen, wie die der Chlorüre der einbasischen Säuren.

Es treten aber bei den Zersetzungen dieser Chlorüre zuweilen Zwischenproducte auf, die gemischten Typen angehören, z. B.:

$$\left.\begin{matrix}C_7H_4S\Theta_3\\ Cl_2\end{matrix}\right\} + H_2\Theta = HCl + \left.\begin{matrix}H\\ C_7H_4S\Theta_3\\ Cl\end{matrix}\right\}\Theta \qquad \left[\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}\Theta\\ \left.\begin{matrix}H\\ Cl\end{matrix}\right\}\end{matrix}\right]$$

Sulfobenzoylchlorür. Sulfobenzoyloxychlorür. Typus.

$$\left.\begin{matrix}C\Theta\\ Cl_2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\ H\end{matrix}\right\}\Theta = HCl + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\ C\Theta\\ Cl\end{matrix}\right\}\Theta \qquad \left[\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}\Theta\\ H\\ Cl\end{matrix}\right]$$

Carbonylchlorür. Chlorkohlensäureäther. Typus.

3. Chlorüre dreibasischer Säuren leiten sich vom Typus $\left.\begin{matrix}H_3\\ Cl_3\end{matrix}\right\}$ ab; man kennt nur erst sehr wenige dieser Verbindungen, z. B.:

$$\left.\begin{matrix}C_3N_3\\ Cl_3\end{matrix}\right\}$$

Cyanurchlorid.

§. 33. Zweiter Typus: $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$.

Die wichtigsten hierher gehörigen Verbindungen sind die Säuren und ihre Salze, die Säureanhydride, die Alkohole, die Aether und die zusammengesetzten Aether.

1. Die einbasischen Säuren werden vom Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ durch Substitution eines Atoms H durch ein einatomiges Säureradical abgeleitet, z. B.:

$$\left.\begin{matrix}\text{€}_2H_3\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta.$$

Essigsäure.

Es ist nur 1 At. typischer Wasserstoff in diesen Säuren, der durch Metalle ersetzt werden kann; sie bilden daher nur eine Reihe Salze. Dieses ist ein wesentlicher Unterschied von den zwei- und mehrbasischen Säuren; da in den zweibasischen Säuren 2 At. des typischen Wasserstoffs vorkommen, existiren neutrale Salze derselben mit zwei verschiedenen Metallen und saure Salze. — Für die einbasischen Säuren ist ferner charakteristisch, dass sie mit den Alkoholradicalen nur einen neutralen Aether (nie saure Aether) bilden können; z. B.:

$$\left.\begin{matrix}\text{€}_2H_3\Theta\\\text{€}_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta;$$

Essigäther.

dass sie meistens unzersetzt flüchtig sind, wenigstens nicht, wie bei dem grössten Theil der zweibasischen Säuren der Fall ist, sich bei der Destillation in Wasser und das Säureanhydrid zerlegen; (da nach §. 3 das Molecül des Wassers $H_2\Theta$ und dieses die kleinste Menge ist, welche aus einer Verbindung austreten kann, so müsste, wenn eine einbasische Säure Wasser abgiebt, die Hälfte des Wasserstoffs aus dem Radical der Säure genommen, d. h. das Radical der Säure zerstört werden). Die Anhydride der einbasischen Säuren entstehen nur durch wechselseitige Zersetzung und enthalten immer 2 At. des Säureradicals; z. B.:

$$\left.\begin{matrix}\text{€}_2H_3\Theta\\\text{€}_2H_3\Theta\end{matrix}\right\}\Theta.$$

Essigsäureanhydrid.

Die einbasischen Säuren können nur zwei amidartige Verbindungen bilden, die, wie das Ammoniumsalz weniger 1 oder 2 Molecüle Wasser zusammengesetzt sind:

$$\left.\begin{matrix}\text{€}_2H_3\Theta\\H\\H\end{matrix}\right\}N = \text{€}_2H_3(NH_4)\Theta_2 - H_2\Theta;$$

Acetamid. Essigsaures Ammonium.

$$\text{€}_2H_3\}N = \text{€}_2H_3(NH_4)\Theta_2 - 2H_2\Theta.$$

Acetonitril. Essigsaures Ammonium.

Die Anzahl der einbasischen Säuren ist sehr gross; einige der am ausführlichsten untersuchten Reihen sind die von der allgemeinen Formel

$\bar{C}_n H_{2n} \Theta_2$ (fette Säuren, Essigsäure u. s. w.), $\bar{C}_n H_{2n-2} \Theta_2$ (Acrylsäure u. s. w.), $\bar{C}_n H_{2n-8} \Theta_2$ (aromatische Säuren, Benzoesäure u. s. w.).

2. Die Anhydride der einbasischen Säuren leiten sich vom Typus $\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} \Theta$ durch Substitution der beiden Atome H durch zwei gleiche oder verschiedene einbasische Säureradicale ab, z. B.:

$$\left.\begin{matrix} \bar{C}_2 H_3 \Theta \\ \bar{C}_2 H_3 \Theta \end{matrix}\right\} \Theta; \qquad \left.\begin{matrix} \bar{C}_2 H_3 \Theta \\ \bar{C}_7 H_5 \Theta \end{matrix}\right\} \Theta.$$

Essigsäureanhydrid. Benzoyl-Acetyl-Anhydrid.

Sie entstehen durch wechselseitige Zersetzung aus den Säurechlorüren und Salzen:

$$\left.\begin{matrix} \bar{C}_2 H_3 \Theta \\ K \end{matrix}\right\} \Theta + \left.\begin{matrix} \bar{C}_2 H_3 \Theta \\ Cl \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} \bar{C}_2 H_3 \Theta \\ \bar{C}_2 H_3 \Theta \end{matrix}\right\} \Theta + K Cl;$$

Essigsaures Kalium. Acetylchlorür. Essigsäureanhydrid.

$$\left.\begin{matrix} \bar{C}_2 H_3 \Theta \\ K \end{matrix}\right\} \Theta + \left.\begin{matrix} \bar{C}_7 H_5 \Theta \\ Cl \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} \bar{C}_2 H_3 \Theta \\ \bar{C}_7 H_5 \Theta \end{matrix}\right\} \Theta + K Cl.$$

Essigsaures Kalium. Benzoylchlorür. Acetyl-Benzoyl-Anhydrid.

Die, in welchen zwei gleiche Säureradicale vorkommen, sind fast immer unzersetzt flüchtig; die mit zwei verschiedenen Säureradicalen zerlegen sich bei der Destillation in zwei Anhydride:

$$2 \left.\begin{matrix} \bar{C}_2 H_3 \Theta \\ \bar{C}_7 H_5 \Theta \end{matrix}\right\} \Theta = \left.\begin{matrix} \bar{C}_2 H_3 \Theta \\ \bar{C}_2 H_3 \Theta \end{matrix}\right\} \Theta + \left.\begin{matrix} \bar{C}_7 H_5 \Theta \\ \bar{C}_7 H_5 \Theta \end{matrix}\right\} \Theta.$$

Acetyl-Benzoyl-Anhydrid. Essigsäureanhydrid. Benzoesäureanhydrid.

In Berührung mit Wasser und Basen zerlegen sie sich in zwei Molecüle der Säure:

$$\left.\begin{matrix} \bar{C}_2 H_3 \Theta \\ \bar{C}_2 H_3 \Theta \end{matrix}\right\} \Theta + H_2 \Theta = 2 \left.\begin{matrix} \bar{C}_2 H_3 \Theta \\ H \end{matrix}\right\} \Theta.$$

Essigsäureanhydrid. Essigsäure.

Mit den Alkoholen zersetzen sie sich in zusammengesetzte Aether und die Säure:

$$\left.\begin{matrix} \bar{C}_2 H_3 \Theta \\ \bar{C}_2 H_3 \Theta \end{matrix}\right\} \Theta + \left.\begin{matrix} \bar{C}_2 H_5 \\ H \end{matrix}\right\} \Theta = \left.\begin{matrix} \bar{C}_2 H_3 \Theta \\ \bar{C}_2 H_5 \end{matrix}\right\} \Theta + \left.\begin{matrix} \bar{C}_2 H_3 \Theta \\ H \end{matrix}\right\} \Theta.$$

Essigsäureanhydrid. Weingeist. Essigsäure-Aethyläther. Essigsäure.

Mit Ammoniak bilden sie Amide:

$$\left.\begin{matrix} \bar{C}_2 H_3 \Theta \\ \bar{C}_2 H_3 \Theta \end{matrix}\right\} \Theta + \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix} \bar{C}_2 H_3 \Theta \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix} \bar{C}_2 H_3 \Theta \\ H \end{matrix}\right\} \Theta.$$

Essigsäureanhydrid. Acetamid. Essigsäure.

3. Die einsäurigen Alkohole verhalten sich zum Typus $\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} \Theta$ wie die einbasischen Säuren; es ist 1 At. H durch ein Alkoholradical

substituirt, z. B.: $\left.\begin{matrix}\text{Є}_2\mathrm{H}_5\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta$. Man kann keine unzweideutigen Kennzeichen angeben, wodurch sich die Säuren von den Alkoholen unterscheiden: Die Säuren besitzen fast immer ein sauerstoffhaltiges, die Alkohole ein sauerstofffreies Radical; die Säuren bilden leicht Salze, indem der typische Wasserstoff durch Metalle substituirt wird, aber auch bei einigen Alkoholen geht diese Salzbildung leicht vor sich, z. B. beim

$$\left.\begin{matrix}\text{Є}_6\mathrm{H}_5\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta.$$
Phenylalkohol.

Die einsäurigen Alkohole sind in der Regel unzersetzt flüchtige Verbindungen, die selten Reaction auf Pflanzenfarben zeigen. Mit einigen Metallen — Natrium, Kalium — zusammengebracht bilden sie unter Wasserstoffentwickelung salzartige Verbindungen (Alkoholate), z. B.:

$$\left.\begin{matrix}\text{Є}_2\mathrm{H}_5\\ \mathrm{Na}\end{matrix}\right\}\Theta.$$
Natriumäthylat.

Mit den Wasserstoffsäuren und den Chlorüren, Bromüren und Jodüren des Phosphors verwandeln sie sich in Verbindungen des Typus $\left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right\}$, z. B.: $\left.\begin{matrix}\text{Є}_2\mathrm{H}_5\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right\}$.

Sehr viele werden unter dem Einfluss oxydirender Substanzen in die Aldehyde einbasischer Säuren übergeführt:

$$\text{Є}_2\mathrm{H}_6\Theta + \Theta = \text{Є}_2\mathrm{H}_4\Theta + \mathrm{H}_2\Theta.$$
Weingeist. Acetaldehyd.

4. Die Aether der einsäurigen Alkohole. Sie entsprechen den Anhydriden der einbasischen Säuren und leiten sich vom Typus $\left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta$ ab, in welchem die beiden Atome H durch zwei gleiche oder verschiedene Alkoholradicale ersetzt sind. Die Aether entstehen durch wechselseitige Zersetzung, indem man z. B. auf ein Natriumalkoholat das Jodür des Alkohols einwirken lässt:

$$\left.\begin{matrix}\text{Є}_2\mathrm{H}_5\\ \mathrm{Na}\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}\text{Є}\mathrm{H}_3\\ \mathrm{J}\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}\text{Є}_2\mathrm{H}_5\\ \text{Є}\mathrm{H}_3\end{matrix}\right\}\Theta + \mathrm{Na\,J};$$
Natrium-äthylat. Methyl-jodür. Methyl-Aethyläther.

oder indem man einen Alkohol mit Schwefelsäure destillirt, in welchem Falle zwei Zersetzungen auf einander folgen:

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{S}\Theta_2\\ \mathrm{H}_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 + \left.\begin{matrix}\text{Є}_2\mathrm{H}_5\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}\mathrm{S}\Theta_2\\ (\text{Є}_2\mathrm{H}_5)\,\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta_2 + \mathrm{H}_2\Theta;$$
Weingeist. Aethylschwefelsäure.

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{S}\Theta_2\\ (\text{Є}_2\mathrm{H}_5)\,\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta_2 + \left.\begin{matrix}\text{Є}_2\mathrm{H}_5\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}\text{Є}_2\mathrm{H}_5\\ \text{Є}_2\mathrm{H}_5\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}\mathrm{S}\Theta_2\\ \mathrm{H}_2\end{matrix}\right\}\Theta_2.$$
Aethylschwefelsäure. Weingeist. Aether.

Sie sind neutrale Verbindungen, die sich gegen mehrere Reagentien — oxydirende Substanzen, Säuren u. s. w. — den Alkoholen ähnlich verhalten.

5. Zusammengesetzte Aether. Mit diesem Namen hat man die dem Typus $\left.\begin{matrix}\text{H}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\Theta$ angehörigen Verbindungen belegt, in welchen 1 At. H durch ein Säureradical, das andere durch ein Alkoholradical substituirt ist; z. B.: $\left.\begin{matrix}\text{Є}_2\text{H}_3\Theta\\ \text{Є}_2\text{H}_5\end{matrix}\right\}\Theta$. Sie entstehen beim Erhitzen der Alkohole mit den Säuren:

$$\left.\begin{matrix}\text{Є}_2\text{H}_3\Theta\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}\text{Є}_2\text{H}_5\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}\text{Є}_2\text{H}_3\Theta\\ \text{Є}_2\text{H}_5\end{matrix}\right\}\Theta + \text{H}_2\Theta.$$

Essigsäure. Weingeist. Essigsäure-Aethyläther.

Um die Aether der schwächeren Säuren darzustellen, erhitzt man unter Zusatz einer stärkern Säure, z. B. Schwefelsäure, Salzsäure. Die zusammengesetzten Aether bilden sich ferner beim Zusammentreffen der Silbersalze der Säuren mit den Jodüren der Alkohole:

$$\left.\begin{matrix}\text{Є}_2\text{H}_3\Theta\\ \text{Ag}\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}\text{Є}_2\text{H}_5\\ \text{J}\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}\text{Є}_2\text{H}_3\Theta\\ \text{Є}_2\text{H}_5\end{matrix}\right\}\Theta + \text{AgJ}.$$

Essigsaures Silber. Aethyljodür. Essigsäure-Aethyläther.

Sie sind indifferente Körper, die häufig schon in Berührung mit Wasser, aber weit leichter beim Kochen mit Alkalien unter Wasseraufnahme in die Säure und den Alkohol, deren Radicale sie enthalten, zerfallen:

$$\left.\begin{matrix}\text{Є}_2\text{H}_3\Theta\\ \text{Є}_2\text{H}_5\end{matrix}\right\}\Theta + \text{H}_2\Theta = \left.\begin{matrix}\text{Є}_2\text{H}_3\Theta\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}\text{Є}_2\text{H}_5\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\Theta.$$

Essigsäure-Aethyläther. Essigsäure. Weingeist.

Mit Ammoniak in Berührung werden ein Alkohol und ein Amid gebildet:

$$\left.\begin{matrix}\text{Є}_2\text{H}_3\Theta\\ \text{Є}_2\text{H}_5\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}\text{H}\\ \text{H}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{N} = \left.\begin{matrix}\text{Є}_2\text{H}_3\Theta\\ \text{H}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{N} + \left.\begin{matrix}\text{Є}_2\text{H}_5\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\Theta.$$

Essigsäure-Aethyläther. Acetamid. Weingeist.

§. 34. Die zweibasischen Säuren haben den Typus $\left.\begin{matrix}\text{H}_2\\ \text{H}_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$, z. B.:

$$\text{Є}_2''\Theta_2\left\{\begin{matrix}\left.\text{H}\right\}\Theta\\ \left.\text{H}\right\}\Theta\end{matrix}\right..$$

Oxalsäure.

Sie bilden zwei Reihen Salze: saure Salze, wenn nur 1 At. des typischen H durch Metalle ersetzt ist, z. B.:

$$\left.\begin{matrix}\text{Є}_2\Theta_2\\ \text{KH}\end{matrix}\right\}\Theta_2,$$

Saures oxalsaures Kalium.

und neutrale Salze, in welchen für beide Atome H gleiche oder verschiedene Metalle eingetreten sind, z. B.:

$$\left.\begin{matrix}C_2\Theta_2\\ K_2\end{matrix}\right\}\Theta_2, \qquad \left.\begin{matrix}C_2\Theta_2\\ K\,Na\end{matrix}\right\}\Theta_2.$$

Neutrales oxalsaures Kalium. — Oxalsaures Kalium-Natrium.

Zuweilen lässt sich das eine Atom H leicht, das andere nur schwierig durch Metalle ersetzen, z. B. bei der Milchsäure — $\left.\begin{matrix}C_3H_4\Theta\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$ —, bei welcher Salze von der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}C_3H_4\Theta\\ M_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$ fast ganz unbekannt sind.

Sie bilden saure Aether (Aethersäuren), z. B.:

$$\left.\begin{matrix}C_2\Theta_2\\ (C_2H_5)\,H\end{matrix}\right\}\Theta_2,$$

Aethyloxalsäure.

und neutrale Aether, in welchen zwei gleiche oder verschiedene Alkoholradicale vorkommen, z. B.:

$$\left.\begin{matrix}C_2\Theta_2\\ (C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}\Theta_2, \qquad \left.\begin{matrix}C_2\Theta_2\\ (C_2H_5)\,(CH_3)\end{matrix}\right\}\Theta_2.$$

Oxalsäure-Aethyläther. — Oxalsäure-Aethyl-Methyläther.

Die sauren Aether verhalten sich wie einbasische Säuren, da in ihnen das eine Atom H durch Metalle ersetzt werden kann, z. B.:

$$\left.\begin{matrix}C_2\Theta_2\\ (C_2H_5)\,K\end{matrix}\right\}\Theta_2.$$

Aethyloxalsaures Kalium.

Von den zweibasischen Säuren deriviren vier amidartige Verbindungen, die zusammengesetzt sind wie das neutrale Ammoniumsalz weniger $2\,H_2\Theta$ — Amide —:

$$\left.\begin{matrix}C_2\Theta_2\\ (NH_4)_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 - 2\,H_2\Theta = \left.\begin{matrix}C_2\Theta_2\\ H_2\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2;$$

Neutrales oxalsaures Ammonium. — Oxamid.

oder das neutrale Ammoniumsalz weniger $4\,H_2\Theta$ — Nitrile —:

$$\left.\begin{matrix}C_2\Theta_2\\ (NH_4)_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 - 4\,H_2\Theta = C_2N_2;$$

Neutrales oxalsaures Ammonium. — Cyan.

oder das saure Ammoniumsalz weniger $H_2\Theta$ — Aminsäuren —:

$$\left.\begin{matrix}C_2\Theta_2\\ (NH_4)\,H\end{matrix}\right\}\Theta_2 - H_2\Theta = \begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\ H\\ C_2\Theta_2\end{matrix}\right\}N\\ \left.\begin{matrix}\\ H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix};$$

Saures oxalsaures Ammonium. — Oxaminsäure.

oder das saure Ammoniumsalz weniger $2\,H_2\Theta$ — Imide —:

$$\left.\begin{matrix}\text{Є}_4H_4\Theta_2\\ (NH_4)\,H\end{matrix}\right\}\Theta_2 - 2\,H_2\Theta = \left.\begin{matrix}\text{Є}_4H_4\Theta_2\\ H\end{matrix}\right\}N.$$

Saures bernsteinsaures Ammonium. Succinimid.

Die zweibasischen Säuren sind selten unzersetzt flüchtig, in der Regel zerlegen sie sich bei der Destillation in Wasser und Anhydride:

$$\left.\begin{matrix}\text{Є}_4H_4\Theta_2\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 = \text{Є}_4H_4\Theta_2,\Theta + H_2\Theta.$$

Bernsteinsäure. Bernsteinsäure-anhydrid.

2. Die Anhydride der zweibasischen Säuren werden vom Typus $\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}\Theta_2$ durch Substitution beider Atome H durch ein zweiatomiges Radical abgeleitet. Sie bilden sich bei trockner Destillation der zweibasischen Säuren für sich oder mit wasserentziehenden Substanzen, z. B. Phosphorsäureanhydrid, auch bei Destillation mit 1 Molecül Phosphorchlorid:

$$\left.\begin{matrix}\text{Є}_4H_4\Theta_2\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 + PCl_5 = \text{Є}_4H_4\Theta_2,\Theta + PCl_3\Theta + 2\,HCl.$$

Bernsteinsäure. Bernsteinsäure-anhydrid.

In Berührung mit Wasser und Alkalien nehmen sie wieder $H_2\Theta$ auf und verwandeln sich in die Säuren; mit den Alkoholen erzeugen sie zusammengesetzte Aether:

$$\text{Є}_4H_4\Theta_2,\Theta + \left.\begin{matrix}\text{Є}_2H_5\\ H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}\text{Є}_4H_4\Theta_2\\ (\text{Є}_2H_5)\,H\end{matrix}\right\}\Theta_2;$$

Bernsteinsäure-anhydrid. Weingeist. Aethyl-Bernsteinsäure.

und mit Ammoniak bringen sie Amide hervor:

$$\text{Є}_4H_4\Theta_2,\Theta + \left.\begin{matrix}H_2\\ H_2\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2 = \left.\begin{matrix}\text{Є}_4H_4\Theta_2\\ H_2\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2 + H_2\Theta.$$

Bernsteinsäure-anhydrid. Succinamid.

3. Die zweisäurigen Alkohole sind erst seit kurzer Zeit entdeckt. Die isolirt dargestellten — die Glycolalkohole, $\left.\begin{matrix}\text{Є}_nH_{2n}\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$ — sind unzersetzt flüchtig, bilden mit den Säuren zusammengesetzte Aether von folgender Zusammensetzung:

$$\left.\begin{matrix}\text{Є}_2H_4\\ (\text{Є}_2H_3\Theta)_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 \quad - \quad \left.\begin{matrix}\text{Є}_2H_4\\ (\text{Є}_2H_3\Theta)\,H\end{matrix}\right\}\Theta_2 \quad - \quad \left.\begin{matrix}\text{Є}_2H_4\\ \text{Є}_4H_4\Theta_2\end{matrix}\right\}\Theta_2;$$

Neutraler Essigsäure-Glycoläther. Basischer Essigsäure-Glycoläther. Neutraler Bernsteinsäure-Glycoläther.

verwandeln sich mit den Phosphorchloriden in die dem Typus $\left.\begin{matrix}H_2\\ Cl_2\end{matrix}\right\}$ angehörenden Verbindungen:

$$\left.\begin{matrix}\text{Є}_2H_4\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 + 2\,PCl_5 = \left.\begin{matrix}\text{Є}_2H_4\\ Cl_2\end{matrix}\right\} + 2\,PCl_3\Theta + H_2\Theta;$$

Glycolalkohol. Glycolchlorür.

mit den Wasserstoffsäuren erhitzt in Verbindungen des Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\\Cl\end{matrix}\right\} O$:

$$C_2\left.\begin{matrix}H_4\\H_2\end{matrix}\right\} O_2 + HCl = C_2\left.\begin{matrix}H\\H_4\\Cl\end{matrix}\right\} O + H_2O,$$

Glycolalkohol. Glycoloxychlorür.

und bilden (entsprechend den Anhydriden der zweibasischen Säure) durch Abgabe von H_2O, z. B. bei Destillation mit Chlorzink, Verbindungen, welche mit den Aldehyden identisch sind:

$$C_2\left.\begin{matrix}H_4\\H_2\end{matrix}\right\} O_2 = C_2H_4, O + H_2O.$$

Glycol-alkohol. Acetaldehyd.

Die eigentlichen Aether — isomerisch den Aldehyden — entstehen beim Zusammenbringen ihrer Oxychlorüre mit Alkalien:

$$C_2\left.\begin{matrix}H\\H_4\\Cl\end{matrix}\right\} O = C_2H_4, O + HCl.$$

Glycoloxy-chlorür. Glycoläther.

Sie bilden ferner Doppeläther mit den Radicalen der einsäurigen Alkohole von der Zusammensetzung

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\} O_2;$$

Glycol-Aethyläther.

und werden durch Oxydation in Säuren verwandelt:

$$C_2\left.\begin{matrix}H_4\\H_2\end{matrix}\right\} O_2 + O = C_2H_4O_3 + H_2O;$$

Glycolalkohol. Glycolsäure.

$$C_2\left.\begin{matrix}H_4\\H_2\end{matrix}\right\} O_2 + 2\,O = C_2H_2O_4 + 2\,H_2O.$$

Glycolalkohol. Oxalsäure.

4. Die Aether der zweisäurigen Alkohole sind isomerisch mit den Aldehyden der einbasischen Säuren.

5. Die zusammengesetzten Aether, die sich vom Typus $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\} O_2$ ableiten, können, je nachdem die beiden Molecüle Wasser durch ein zweiatomiges Säureradical oder ein zweiatomiges Alkoholradical zusammengehalten werden, in zwei Gruppen gebracht werden. Die erste Gruppe schliesst die Aether der zweibasischen Säuren ein, z. B.:

$$\left.\begin{matrix}C_2O_2\\(C_2H_5)\,H\end{matrix}\right\} O_2, \qquad \left.\begin{matrix}C_2O_2\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\} O_2;$$

Aethyloxalsäure. Oxalsäure-Aethyläther.

zur andern Gruppe gehören die zusammengesetzten Aether der zweisäurigen Alkohole, z. B.:

$$\left.\begin{matrix}\text{Є}_2H_4\\(\text{Є}_2H_3\Theta)H\end{matrix}\right\}\Theta_2,\qquad \left.\begin{matrix}\text{Є}_2H_4\\(\text{Є}_2H_3\Theta)_2\end{matrix}\right\}\Theta_2.$$

Basischer Essigsäure-Glycoläther. Neutraler Essigsäure-Glycoläther.

Eine andere Abtheilung bilden endlich die zusammengesetzten Aether, welche 2 zweiatomige Radicale enthalten, z. B.:

$$\left.\begin{matrix}\text{Є}_2\Theta_2\\\text{Є}_2H_4\end{matrix}\right\}\Theta_2.$$

Oxalsäure - Glycoläther.

§. 35. 1. Die dreibasischen Säuren haben zum Typus $\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$, z. B.:

$$\left.\begin{matrix}\text{Є}_6H_5\Theta_4\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3.$$

Citronensäure.

Aus den drei Atomen typischen Wasserstoffs, welche in ihnen vorkommen, folgt, dass sie drei Reihen Salze:

$$\left.\begin{matrix}\text{Є}_6H_5\Theta_4\\KH_2\end{matrix}\right\}\Theta_3,\qquad \left.\begin{matrix}\text{Є}_6H_5\Theta_4\\K_2H\end{matrix}\right\}\Theta_3,\qquad \left.\begin{matrix}\text{Є}_6H_5\Theta_4\\K_3\end{matrix}\right\}\Theta_3;$$

Einbasisches citronensaures Kalium. Zweibasisches citronensaures Kalium. Neutrales citronensaures Kalium.

und drei Reihen zusammengesetzter Aether bilden können:

$$\left.\begin{matrix}\text{Є}_6H_5\Theta_4\\(\text{Є}_2H_5)H_2\end{matrix}\right\}\Theta_3,\qquad \left.\begin{matrix}\text{Є}_6H_5\Theta_4\\(\text{Є}_2H_5)_2H\end{matrix}\right\}\Theta_3,\qquad \left.\begin{matrix}\text{Є}_6H_5\Theta_4\\(\text{Є}_2H_5)_3\end{matrix}\right\}\Theta_3.$$

Aethyl-Citronensäure. Biäthyl-Citronensäure. Citronensäure-Aethyläther.

Anhydride der dreibasischen Säuren sind noch unbekannt.

Auch die Chlorüre der dreibasischen Säuren sind kaum untersucht:

$$\left(\left.\begin{matrix}\text{Є}_3N_3\\\text{Єl}_3\end{matrix}\right\}\right).$$

Cyanurchlorür.

Ueber die Amide dieser Säure weiss man ebenfalls sehr wenig. Das neutrale Amid

$$\left(\left.\begin{matrix}\text{Є}_6H_5\Theta_4\\H_3\\H_3\end{matrix}\right\}N_3\right)$$

Citramid.

leitet sich vom Typus $\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\\H_3\end{matrix}\right\}N_3$ ab; zwischen diesem und der Säure stehen noch einige gemischten Typen angehörende Verbindungen, die zum Theil bei der Cyanursäure nachgewiesen sind. Diese Typen sind:

$$\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N\\\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2\end{matrix},\qquad \begin{matrix}\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2\\\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix},\qquad \begin{matrix}\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2\\\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\end{matrix}.$$

2. Die dreisäurigen Alkohole. — Von diesen ist nur das Glycerin $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$ ausführlicher untersucht.

Mit den einbasischen Säuren können sie drei Reihen zusammengesetzter Aether bilden:

$$\left.\begin{matrix}C_3H_5\\(C_2H_3O)H_2\end{matrix}\right\}O_3,\quad \left.\begin{matrix}C_3H_5\\(C_2H_3O)_2H\end{matrix}\right\}O_3,\quad \left.\begin{matrix}C_3H_5\\(C_2H_3O)_3\end{matrix}\right\}O_3.$$

Acetin. Diacetin. Triacetin.

Mit den Wasserstoffsäuren und den Chloriden (Bromiden) des Phosphors bilden sie verschiedene vom Typus $\left.\begin{matrix}H_3\\Cl_3\end{matrix}\right\}$ und gemischten Typen sich ableitende Verbindungen, unter welchen hervorzuheben sind:

$$\left.\begin{matrix}C_3H_5\\Br_3\end{matrix}\right\},\quad \begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\C_3H_5\end{matrix}\right\}O\\\left.\begin{matrix}C_3H_5\\Br_2\end{matrix}\right\}\end{matrix},\quad \begin{matrix}\left.\begin{matrix}H_2\\C_3H_5\end{matrix}\right\}O_2\\\left.\begin{matrix}C_3H_5\\Br\end{matrix}\right\}\end{matrix}.$$

Tribromhydrin. Bibromhydrin. Bromhydrin.

Mit oxydirenden Substanzen behandelt, entsteht bei nicht zu energischer Einwirkung die Glycerinsäure, $C_3H_6O_4$.

§. 36. Dritter Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$.

Es werden hierzu die Körper gerechnet, deren Verbindungsverhältnisse hauptsächlich durch das fünfatomige Element N (P, As, Sb) bestimmt werden. Die vom Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ abgeleiteten Verbindungen verhalten sich wie isolirte Radicale, da sie mehr oder weniger leicht sich noch mit HCl, HBr oder anderen 2 H äquivalenten Elementen oder Verbindungen vereinigen. Die meisten dieser Verbindungen, als deren Typus man NH_5 nehmen könnte, zerlegen sich in hoher Temperatur, wie aus der Dampfdichte folgt, in Verbindungen des Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ und $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$.

1. Amide der einbasischen Säuren. — Da im Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ 3 At. H durch drei einbasische Säureradicale ersetzt werden können, so sind drei Classen dieser Amide zu unterscheiden: Primäre Amide; 1 At. H ist durch ein Säureradical substituirt, z. B.:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\\H\end{matrix}\right\}N;$$

Acetamid.

secundäre Amide; 2 At. H sind durch zwei Säureradicale substituirt, z. B.:

$$\left.\begin{matrix}\text{Є}_2\mathrm{H}_3\Theta \\ \text{Є}_2\mathrm{H}_3\Theta \\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{N};$$

Biacetamid.

tertiäre Amide; 3 At. H sind durch drei Säureradicale substituirt, z. B.:

$$\left.\begin{matrix}\text{Є}_6\mathrm{H}_5\mathrm{S}\Theta_2 \\ \text{Є}_7\mathrm{H}_5\Theta \\ \text{Є}_2\mathrm{H}_3\Theta\end{matrix}\right\}\mathrm{N}.$$

Sulfophenyl-Benzoyl-Acetamid.

Die Methoden zur Darstellung der primären Amide sind die folgenden: Einwirkung des Ammoniaks auf einen zusammengesetzten Aether der Säure, auf das Chlorür der Säure und auf das Anhydrid der Säure. Aus dem Ammoniumsalz bildet sich das Amid durch Abgabe von $\mathrm{H}_2\Theta$, welches bei einigen schon beim Erhitzen für sich, bei anderen beim Erhitzen mit wasserentziehenden Substanzen austritt. Die Gleichungen für diese Metamorphosen sind früher gegeben. — Die Amide sind krystallisirende Verbindungen, theilweise unzersetzt flüchtig, verbinden sich schwierig mit den Wasserstoffsäuren (erst bei wenigen sind diese Verbindungen untersucht), vertauschen beim Kochen mit einigen Metalloxyden den Wasserstoff gegen das Metall, z. B.:

$$\left.\begin{matrix}\text{Є}_2\mathrm{H}_3\Theta \\ \mathrm{Hg} \\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{N},$$

Quecksilberacetamid.

nehmen beim Kochen mit Alkalien oder Säuren $\mathrm{H}_2\Theta$ auf und zerfallen in Ammoniak und die Säure, deren Radical sie enthalten, z. B.:

$$\underset{\text{Acetamid.}}{\left.\begin{matrix}\text{Є}_2\mathrm{H}_3\Theta \\ \mathrm{H} \\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{N}} + \mathrm{H}_2\Theta = \underset{\text{Essigsäure.}}{\left.\begin{matrix}\text{Є}_2\mathrm{H}_3\Theta \\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta} + \mathrm{NH}_3;$$

einige verlieren beim Erhitzen mit wasserentziehenden Substanzen $\mathrm{H}_2\Theta$ und verwandeln sich in Nitrile; bei Behandlung mit salpetriger Säure wird unter Bildung von Stickgas und Wasser die einbasische Säure wiederhergestellt:

$$2\underset{\text{Acetamid.}}{\left.\begin{matrix}\text{Є}_2\mathrm{H}_3\Theta \\ \mathrm{H} \\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{N}} + \mathrm{N}_2\Theta_3 = 2\underset{\text{Essigsäure.}}{\left.\begin{matrix}\text{Є}_2\mathrm{H}_3\Theta \\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta} + 4\mathrm{N} + \mathrm{H}_2\Theta.$$

Die secundären Amide werden aus den primären oder ihren Metallverbindungen durch Einwirkung der Säurechlorüre, und die tertiären aus den secundären auf gleiche Weise dargestellt.

Lässt man statt Ammoniak eine Aminbase auf die zusammengesetzten Aether, Chlorüre oder Anhydride der einbasischen Säuren einwirken, so erhält man Amide, in welchen ein zweites Atom H durch ein Alkoholradical ersetzt ist:

$$\underset{\text{Acetylchlorür.}}{\left.\begin{matrix}\text{Є}_2\mathrm{H}_3\Theta \\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Aethylamin.}}{\left.\begin{matrix}\text{Є}_2\mathrm{H}_5 \\ \mathrm{H} \\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{N}} = \underset{\text{Aethylacetamid.}}{\left.\begin{matrix}\text{Є}_2\mathrm{H}_3\Theta \\ \text{Є}_2\mathrm{H}_5 \\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{N}} + \mathrm{HCl};$$

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O.$$

Essigsäure-anhydrid. Anilin. Acetanilid. Essigsäure.

Diese zerlegen sich beim Kochen mit Alkalien unter Wasseraufnahme in die Säure und die Aminbase.

2. Amide zweibasischer Säuren.

a) Die eigentlichen Amide der zweibasischen Säuren beziehen sich auf den Typus $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$, z. B.:

$$\left.\begin{matrix}C_2O_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2, \qquad \left.\begin{matrix}C_4H_4O_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2.$$

Oxamid. Succinamid.

Für die Darstellung dieser Amide gelten die bei den Amiden der einbasischen Säuren angegebenen Methoden; wie diese, verhalten sie sich auch gegen kochende Alkalien oder Säuren und gegen salpetrige Säuren. Beim Erhitzen geben viele NH_3 ab und verwandeln sich in Imide:

$$\left.\begin{matrix}C_4H_4O_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 = \left.\begin{matrix}C_4H_4O_2\\H\end{matrix}\right\}N + NH_3.$$

Succinamid. Succinimid.

b) Die Imide werden von $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ durch Substitution von 2H durch ein zweiatomiges Säureradical abgeleitet, z. B.:

$$\left.\begin{matrix}C_4H_4O_2\\H\end{matrix}\right\}N.$$

Succinimid.

Die Imide können gewonnen werden durch Erhitzen der sauren Ammoniumsalze:

$$\left.\begin{matrix}C_4H_4O_2\\(NH_4)H\end{matrix}\right\}O_2 - 2\,H_2O = \left.\begin{matrix}C_4H_4O_2\\H\end{matrix}\right\}N;$$

Saures bernsteinsaures Ammonium. Succinimid.

oder durch Erhitzen der Amide (siehe oben) oder der Aminsäuren:

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}N\\\left.\begin{matrix}C_{10}H_{14}O_2\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right. - H_2O = \left.\begin{matrix}C_{10}H_{14}O_2\\H\end{matrix}\right\}N.$$

Camphoraminsäure. Camphorimid.

Werden die Imide mit schwachem Ammoniak gekocht, so nehmen sie wieder H_2O auf und gehen in Aminsäure über; kocht man aber

mit Kalilauge oder Säuren, so findet unter Wasseraufnahme Spaltung in Ammoniak in die zweibasische Säure Statt:

$$\left.\begin{matrix}C_4H_4\Theta_2\\ H\end{matrix}\right\}N + 2\,H_2\Theta = \left.\begin{matrix}C_4H_4\Theta_2\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 + NH_3.$$

Succinimid. Bernsteinsäure.

Viele Imide vertauschen ihren typischen Wasserstoff gegen Metalle, z. B.:

$$\left.\begin{matrix}C_4H_4\Theta_2\\ Ag\end{matrix}\right\}N;$$

Silbersuccinimid.

beim Zusammenbringen dieser Verbindung mit Salmiak werden aber nicht das Amid und Chlorsilber gebildet, sondern die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_4H_4\Theta_2\\ Ag\end{matrix}\right\}N + NH_4Cl = \left.\begin{matrix}C_4H_4\Theta_2\\ H\end{matrix}\right\}N + AgCl + NH_3.$$

Silbersuccinimid. Succinimid.

c) Aminsäuren. — Sie werden abgeleitet vom gemischten Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N,\ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$, in welchem 2 H durch das zweiatomige Säureradical ersetzt wird, z. B.:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}N \quad \left.\begin{matrix}C_2\Theta_2\\H\end{matrix}\right\}\Theta.$$

Oxaminsäure.

Man gewinnt die Aminsäure durch Erhitzen des sauren Ammoniumsalzes der zweibasischen Säure:

$$\left.\begin{matrix}C_2\Theta_2\\ (NH_4)H\end{matrix}\right\}\Theta_2 - H_2\Theta = \begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}N\\ \left.\begin{matrix}C_2\Theta_2\\H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix},$$

Saures oxalsaures Ammonium. Oxaminsäure.

beim Kochen der Imide mit Ammoniak; zuweilen entstehen sie zugleich mit den Amiden, wenn Aether zweibasischer Säuren mit Ammoniak hingestellt werden, z. B. aus Sebacylsäureäther entstehen Sebamid und Sebaminsäure; das Ammoniumsalz der Aminsäure bildet sich in einigen Fällen aus dem Anhydrid und Ammoniak:

$$C_{10}H_{14}\Theta_2,\Theta + 2\,NH_3 = \begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}N\\ \left.\begin{matrix}C_{10}H_{14}\Theta_2\\NH_4\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}.$$

Camphorsäureanhydrid. Camphoraminsaures Ammonium.

Sehr viele einbasische Nitrosäuren werden bei Behandlung mit reducirenden Substanzen, z. B. Schwefelammonium, in eine Aminsäure verwandelt:

$$\left.\begin{array}{r} C_7H_4(NO_2)O \\ H \end{array}\right\} O + 3\,H_2S = \begin{array}{r} \left.\begin{array}{r} H \\ H \\ C_7\overset{\prime\prime}{H}_4O \end{array}\right\} N \\ \left.\begin{array}{r} \\ H \end{array}\right\} O \end{array} + 2\,H_2O + 3\,S.$$

Nitrobenzoesäure. Benzaminsäure.

Die Aminsäuren besitzen die Eigenschaften der Säuren, indem sie Wasserstoff gegen Metalle vertauschen, z. B.:

$$\begin{array}{r} \left.\begin{array}{r} H \\ H \\ C_7\overset{\prime\prime}{H}_4O \end{array}\right\} N \\ \left.\begin{array}{r} \\ Ba \end{array}\right\} O \end{array} ;$$

Benzaminsaures Barium.

bei vielen ist ausserdem nachgewiesen, dass sie sich wie das Ammoniak mit Säuren vereinigen, z. B.:

$$\begin{array}{r} \left.\begin{array}{r} H \\ H \\ C_7\overset{\prime\prime}{H}_4O \end{array}\right\} N, HCl \\ \left.\begin{array}{r} \\ H \end{array}\right\} O \end{array} ;$$

Salzsaure Benzaminsäure.

es können endlich gleichzeitig Säuren mit ihnen sich verbinden und Metalle eintreten. — Beim Erhitzen geben die Aminsäuren in der Regel Wasser ab und gehen in Imide über; beim Kochen mit Alkalien oder Säuren nehmen sie Wasser auf und zerlegen sich in die zweibasische Säure und Ammoniak.

3. Amide dreibasischer Säuren. — So zahlreich diese Amide auch sein werden, so wenige sind doch bis jetzt bekannt. Vom Typus $\left.\begin{array}{r} H_3 \\ H_3 \\ H_3 \end{array}\right\} N_3$ leiten sich z. B. ab:

$$\left.\begin{array}{r} C_6H_5O_4 \\ H_3 \\ H_3 \end{array}\right\} N_3, \qquad \left.\begin{array}{r} C_3N_3 \\ H_3 \\ H_3 \end{array}\right\} N_3;$$

Citramid. Cyanuramid.

ferner:

$$\left.\begin{array}{r} C_6H_5O_4 \\ (C_6H_5)_3 \\ H_3 \end{array}\right\} N_3.$$

Citranilid.

Eine dem Typus $\left.\begin{array}{r} H_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{array}\right\} N_2$ angehörende Verbindung einer dreibasischen Säure ist:

$$\left.\begin{array}{r} C_6\overset{\prime\prime\prime}{H}_5O_4 \\ (C_6H_5)_2H \end{array}\right\} N_2.$$

Phenylcitrimid.

Gemischten Typen gehören die folgenden Verbindungen an:

$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N\,,\ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\text{Є}_6H_5\\\text{Є}_6H_5\Theta_4\end{matrix}\right\}N\,;\ \left.\begin{matrix}\text{Є}_6H_5\Theta_4\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N\,,\ \left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$	$\left.\begin{matrix}H\\H\\\text{Є}_3N_3\end{matrix}\right\}N\,;\ \left.\begin{matrix}\text{Є}_3N_3\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$
Typus.	Phenylcitraminsäure.	Typus.	Melanursäure.
$\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2\,,\ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\\\text{Є}_3N_3\end{matrix}\right\}N_2\,,\ \left.\begin{matrix}\text{Є}_3N_3\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2\,,\ \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\\\text{Є}_3N_3\end{matrix}\right\}N_2.\ \left.\begin{matrix}\text{Є}_3N_3\\Cl\end{matrix}\right\}$
Typus.	Ammelin.	Typus.	Chlorcyanamid.

§. 37. Verbindungen der Alkohole, die sich vom Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ ableiten, Aminbasen.

1. Aminbasen einsäuriger Alkohole. — Wie man bei den Amiden der einbasischen Säuren nach der Zahl der Säureradicale primäre, secundäre und tertiäre Amide unterscheidet, so theilt man die Aminbasen in Amidbasen, in welchen 1 At. H durch ein Alkoholradical, Imidbasen, in welchen 2 At. H durch zwei Alkoholradicale, und Nitrilbasen, in welchen 3 At. H durch drei Alkoholradicale substituirt sind; z. B.:

$\left.\begin{matrix}\text{Є}_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N\,,$	$\left.\begin{matrix}\text{Є}_2H_5\\\text{Є}_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N\,,$	$\left.\begin{matrix}\text{Є}_2H_5\\\text{Є}_2H_5\\\text{Є}_2H_5\end{matrix}\right\}N.$
Aethylamin, Amidbasis.	Biäthylamin, Imidbasis.	Triäthylamin, Nitrilbasis.

a) Die Amidbasen bilden sich bei Einwirkung des Ammoniaks auf die Chlorüre, Bromüre oder Jodüre der Alkohole:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}\text{Є}_2H_5\\Br\end{matrix}\right\}}_{\text{Aethylbromür.}} + \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N = \underbrace{\left.\begin{matrix}\text{Є}_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N,HBr}_{\text{Bromwasserstoffsaures Aethylamin.}}\,;$$

oder bei Destillation der Cyansäure- oder Cyanursäure-Aether mit Kali:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}\text{Є}N\\\text{Є}_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta}_{\text{Cyansäure-Aethyläther.}} + H_2\Theta = \underbrace{\left.\begin{matrix}\text{Є}_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N}_{\text{Aethylamin.}} + \text{Є}\Theta_2\,;$$

oder bei Einwirkung reducirender Substanzen — Schwefelwasserstoff, Eisenoxydulsalze — auf Nitroverbindungen vieler Kohlenwasserstoffe:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}\text{Є}_6H_5\\N\Theta_2\end{matrix}\right\}}_{\text{Nitrobenzol.}} + 6\,H = \underbrace{\left.\begin{matrix}\text{Є}_6H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N}_{\text{Anilin.}} + 2\,H_2\Theta.$$

Sie sind fast immer unzersetzt flüchtige, stark basische Körper, die sich mit den Säuren direct zu Salzen vereinigen, und sich gegen Anhy-

dride, Chlorüre, zusammengesetzte Aether u. s. w. dem Ammoniak ähnlich verhalten. Salpetrige Säure zerlegt sie in Stickgas, Wasser und einen Alkohol, der häufig in Verbindung mit der salpetrigen Säure als Salpetrigsäureäther auftritt:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N + N_2O_3 = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\NO_2\end{matrix}\right\} + H_2O + 2N.$$

Aethylamin. Salpetrigsäure-Aethyläther.

b) Imidbasen werden aus den Amidbasen bei Einwirkung der Chlorüre, Bromüre und Jodüre der Alkohole gewonnen, z. B.:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\Br\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N, HBr.$$

Aethylamin. Aethylbromür. Bromwasserstoffsaures Biäthylamin.

Auch sie sind meistens unzersetzt flüchtige, stark basische Flüssigkeiten, welche mit den Säuren Salze bilden. Mit salpetriger Säure zersetzen sie sich nach der Gleichung:

$$2\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N + 3\,N_2O_3 = 4\left.\begin{matrix}C_2H_5\\NO_2\end{matrix}\right\} + H_2O + 2\,N_2.$$

Biäthylamin. Salpetrigsäure-Aethyläther.

c) Nitrilbasen enstehen bei Behandlung der Imidbasen mit den Chlorüren, Bromüren und Jodüren der Alkohole:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\Br\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N, HBr;$$

Biäthylamin. Aethyl-bromür. Bromwasserstoffsaures Triäthylamin.

ferner bei Destillation der Jodüre und Oxydhydrate der Ammoniumbasen:

$$(C_2H_5)_4NJ = (C_2H_5)_3N + C_2H_5J;$$

Tetraäthylammoniumjodür. Triäthylamin. Aethyljodür.

$$\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_4N\\H\end{matrix}\right\}O = (C_2H_5)_3N + C_2H_4 + H_2O.$$

Tetraäthylammonium-oxydhydrat. Triäthylamin. Elayl.

Die Nitrilbasen sind in der Regel unzersetzt flüchtig, reagiren alkalisch, bilden mit den Säuren Salze und zerlegen sich mit salpetriger Säure wie die Amid- und Imidbasen.

Von diesen flüchtigen Amid-, Imid- und Nitrilbasen, die dem Ammoniak in ihren Verbindungsverhältnissen sehr gleichen und aus ihren Salzen durch Kali in Freiheit gesetzt werden, sind wesentlich verschieden die Ammoniumbasen, Verbindungen, die sich vom Typus

$$\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N\\ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix} = \left.\begin{matrix}NH_4\\H\end{matrix}\right\}O$$ ableiten, z. B.:

$$\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_4N\\H\end{matrix}\right\}\Theta.$$

Tetraäthylammoniumoxydhydrat.

d) Ammoniumbasen. Die Jodüre entstehen aus den Alkoholjodüren und den Nitrilbasen:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}\right\} = (C_2H_5)_4NJ.$$

Triäthylamin. Aethyljodür. Tetraäthylammoniumjodür.

Diese Jodüre werden durch Kali nicht zersetzt, das Oxydhydrat kann aber daraus durch Silberoxydhydrat gewonnen werden:

$$(C_2H_5)_4NJ + \left.\begin{matrix}Ag\\H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}(C_2H_5)_4N\\H\end{matrix}\right\}\Theta + AgJ.$$

Tetraäthylammoniumjodür. Tetraäthylammoniumoxydhydrat.

Die Oxydhydrate sind leicht löslich in Wasser, bleiben beim Verdunsten der Lösung als feste, dem Kalihydrat ähnliche Masse zurück, wirken kaustisch und zersetzen sich in höherer Temperatur, wie bei den Imidbasen angeführt ist. Mit den Säuren bilden sie Salze, indem für den typischen Wasserstoff der Säuren z. B. $(C_2H_5)_4N$ eintritt:

$$N[(C_2H_5)_4N]\Theta_3.$$

Salpetersaures Tetraäthylammonium.

Ueber die Aminbasen der zwei- und dreisäurigen Alkohole liegen noch so wenige Beobachtungen vor, dass man auf eine allgemeine Darstellung dieser Verhältnisse verzichten muss.

Metamorphosen organischer Verbindungen.

§. 38. Einwirkung des Sauerstoffgases. — Schon bei gewöhnlicher Temperatur nehmen viele Stoffe Sauerstoff auf, z. B. Verbindungen der Alkoholradicale, wie Zinkäthyl, Kakodyl, Antimonäthyl u. s. w.; ferner die Aldehyde, die durch Sauerstoffaufnahme sich in Säuren verwandeln; Indigweiss, welches in Indigblau übergeht, u. s. w. — Diese Sauerstoffaufnahme wird durch Gegenwart gewisser Stoffe sehr begünstigt, namentlich durch Platinschwamm und Platinschwarz: Alkohole in Berührung mit Platinschwamm und Sauerstoff gehen durch Abgabe von 2 At. H, die zu Wasser oxydirt werden, in Aldehyde über, welche dann durch Aufnahme von noch mehr Sauerstoff zu Säuren oxydirt werden. Auch andere Stoffe bewirken durch ihre Gegenwart Sauerstoffaufnahme, z. B. die Lösungen von Gallussäure und Pyrogallussäure absorbiren nach dem Vermischen mit Alkalien mit der grössten Begierde Sauerstoff.

Man hat die Ansicht aufgestellt, dass nicht der gewöhnliche Sauerstoff diese Oxydationen zu bewirken vermöge, sondern dass er vorher in einen andern allotropischen Zustand, in sogenannten ozonisirten Sauerstoff verwandelt werden müsse. Die theilweise Umwandlung des gewöhnlichen Sauerstoffs in ozonisirten geschieht, wenn durch denselben anhaltend elektrische Funken geleitet werden, wenn mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure angesäuertes Wasser durch den galvanischen Strom zersetzt wird und die Anode aus Gold oder Platin besteht, wenn Phosphor bei Gegenwart von Wasser sich an der Luft oxydirt; organische Stoffe können den Sauerstoff ebenfalls ozonisiren, z. B. Terpentinöl, das den ozonisirten Sauerstoff aufnimmt und von diesem sehr langsam oxydirt wird; Bittermandelöl, das im Lichte mit atmosphärischer Luft geschüttelt erst Sauerstoff ozonisirt und dann in kurzer Zeit von diesem zu Benzoesäure oxydirt wird; Antimonäthyl, welches ebenso auf den gewöhnlichen Sauerstoff ozonisirend wirkt, aber noch weit schneller von dem ozonisirten Sauerstoff oxydirt wird.

Als Reagens auf ozonisirten Sauerstoff kann man benutzen: Jodkaliumkleister, der von gewöhnlichem Sauerstoff nicht verändert, von ozonisirtem sogleich gebläuet wird; Indigotinctur, die sich entfärbt, weil der ozonisirte Sauerstoff den Indigo in Isatin verwandelt; Guajactinctur, die sich in Berührung mit ozonisirtem Sauerstoff bläuet; Manganoxydulsalze, aus welchen Mangansuperoxyd abgeschieden wird.

Um z. B. die Ozonisirung des Sauerstoffs durch Bittermandelöl mittelst dieser Reagentien nachzuweisen, schüttle man das Bittermandelöl im Lichte etwa 30 Secunden mit atmosphärischer Luft, es wird dann Jodkaliumkleister oder Guajactinctur augenblicklich stark bläuen; oder man hänge mit Indigolösung gefärbtes Papier in eine Flasche, auf deren Boden etwas Bittermandelöl befindlich ist; im Dunkeln verschwindet die Farbe nicht, dem Lichte ausgesetzt, verschwindet sie um so schneller, je stärker das einwirkende Licht ist. Lässt man mit ozonisirtem Sauerstoff beladenes Bittermandelöl bei Ausschluss der Luft stehen, so verliert es bald die Fähigkeit die genannten Reactionen hervorzubringen, weil der ozonisirte Sauerstoff verbraucht ist zur Bildung von Benzoesäure, bei erneutem Schütteln mit beleuchtetem Sauerstoff zeigt es wieder die früheren Eigenschaften. (Schönbein, Ann. 102, 129.)

§. 39. **Einwirkung von Chlor, Brom und Jod.** — Mit einigen organischen Verbindungen vereinigen sie sich direct; dieses sind meistens Verbindungen, die wir als Radicale im isolirten Zustande betrachten. Mit Elayl, $\text{Ͼ}_2 H_4$, entsteht Elaylchlorür, $\text{Ͼ}_2 H_4 Cl_2$, mit Kakodyl Kakodylchlorür u. s. w. — Zuweilen entziehen sie Wasserstoff, ohne in die neue Verbindung einzutreten. Die erste Einwirkung des Chlors auf Alkohol z. B. besteht darin, 2 Aeq. H wegzunehmen und Aldehyd zu bilden.

Weit häufiger wirken die obigen Substanzen substituirend, sie entziehen der organischen Verbindung Wasserstoff, der mit ihnen Wasserstoffsäuren bildet, und treten in äquivalenter Menge für den ausgetretenen Wasserstoff in die Verbindung ein. Hinsichtlich der Neigung den Wasserstoff in organischen Verbindungen zu substituiren, bemerken wir einen grossen Unterschied zwischen dem Chlor, Brom und Jod: Ersteres wirkt am kräftigsten, es substituirt in kürzester Zeit und in grösster Menge den Wasserstoff; weniger energisch wirkt schon das Brom und

noch weit weniger das Jod. Nimmt man noch das Cyan hinzu, so besitzt dieses keine Neigung, den Wasserstoff zu substituiren, es verbindet sich zuweilen mit dem organischen Körper, wofür das Anilin Belege liefert: Mit Chlor erleidet es eine tief eingreifende Zersetzung, nur wenig wird in Trichloranilin, $C_6H_4Cl_3N$, verwandelt; Brom bildet nur Tribromanilin, $C_6H_4Br_3N$; Jod kann nur 1 At. Wasserstoff im Anilin substituiren und es entsteht Jodanilin, C_6H_6JN; Cyan geht dagegen eine Verbindung mit dem Anilin ein, $2(C_6H_7N)C_2N_2$, ohne Wasserstoff abzuscheiden.

Je grösser die Zahl der schon durch Chlor, Brom und Jod substituirten Atome H wird, desto schwieriger erfolgt in der Regel die Einwirkung, nur in wenigen Fällen tritt für allen Wasserstoff eins der genannten Elemente ein. Die Substitution wird befördert durch starkes Sonnenlicht und durch Erhöhung der Temperatur. — In den Chlor-, Brom- und Jodsubstitutionsproducten lassen sich diese Körper nicht eher durch salpetersaures Silber nachweisen, als bis man sie (z. B. durch Glühen mit Kalk) zerstört hat. Beim Verbrennen für sich oder in eine Weingeistflamme gehalten, entwickeln sie saure Dämpfe und geben eine grün gesäumte Flamme. Zuweilen lässt sich in dem Substitutionsproducte das Chlor, Brom oder Jod wieder durch Wasserstoff ersetzen und der ursprüngliche Körper erzeugen, wenn man es mit Wasser und Kaliumamalgam oder mit Wasser und Zink zusammenbringt.

Bei Gegenwart von Wasser und Alkalien wirken Chlor u. s. w. nicht nur substituirend, sondern auch oxydirend. Es wird in diesen Fällen Wasser zersetzt, welches mit dem Chlor Chlorwasserstoff bildet, während der Sauerstoff des Wassers zur Oxydation benutzt wird: Bittermandelöl giebt mit feuchtem Chlor Benzoesäure, mit trocknem Chlor aber Benzoylchlorür.

§. 40. Einwirkung der Salpetersäure. — Entweder wirkt sie wie auf die anorganischen Stoffe oxydirend und wird dabei selbst zu salpetriger Säure oder Stickoxyd reducirt: Aldehyde werden in Säuren verwandelt, Alkohole zu Wasser und Säuren oxydirt. Ein Theil des Kohlenstoffs wird häufig der organischen Verbindung entzogen und zu Oxalsäure oder Kohlensäure oxydirt: So gehen die kohlenstoffreicheren Glieder einer Reihe von Säuren, welche man die fetten Säuren genannt hat, in kohlenstoffärmere Säuren derselben Reihe und in zweibasische Säuren, Bernsteinsäure, Oxalsäure u. s. w. über.

Oder die Salpetersäure wirkt substituirend und bildet die sogenannten Nitroverbindungen, was vorzugsweise dann eintritt, wenn die concentrirteste Salpetersäure in niedriger Temperatur mit der organischen Verbindung zusammentrifft; es wird gewöhnlich dabei die Entwickelung rother Dämpfe nicht bemerkt. Jedes Molecül Salpetersäure entnimmt der organischen Verbindung 1 At. H, damit H_2O und NO_2 bildend, welche letztere Atomgruppe an die Stelle des ausgetretenen Atoms H in die organische Verbindung eintritt, z. B.:

$$\text{Є}_7H_6\Theta_2 + NH\Theta_3 = \text{Є}_7H_5(N\Theta_2)\Theta_2 + H_2\Theta;$$
Benzoesäure. Nitrobenzoesäure.

$$\text{Є}_6H_6\Theta + 3\,NH\Theta_3 = \text{Є}_6H_3(N\Theta_2)_3\Theta + 3\,H_2\Theta.$$
Carbolsäure. Trinitrocarbolsäure.

Die Bildung der Nitroverbindungen, die Nitrirung, geht in der Regel leichter vor sich, wenn ein Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure (2 Th. Schwefelsäure auf 1 Th. Salpetersäure) angewandt wird, es kann mehreren Verbindungen eine grössere Anzahl Wasserstoffatome entziehen und durch $N\Theta_2$ ersetzen; z. B. Benzol, Є_6H_6, giebt mit Salpetersäure kurze Zeit erwärmt, Benzolnitrit, $\text{Є}_6H_5(N\Theta_2)$, mit Schwefelsäure und Salpetersäure ebenso behandelt, Benzolbinitrit, $\text{Є}_6H_4(N\Theta_2)_2$. — Man kennt Verbindungen, in denen 6 At. H durch gleich viel Atome $N\Theta_2$ ersetzt sind (Nitromannit).

Die Nitroverbindungen sind oft gelb gefärbt, verpuffen für sich oder mit etwas Kali gemengt und liefern bei der Destillation mit Chlorkalk ein heftig riechendes Oel, das Chlorpikrin. — Eine sehr wichtige Metamorphose, die schon bei sehr vielen Nitroverbindungen untersucht ist, erleiden sie bei der Behandlung mit reducirenden Substanzen, z. B. Zink und Salzsäure, Schwefelwasserstoff oder Schwefelalkalien, Eisenfeile und Essigsäure. Es verwandelt sich dabei $N\Theta_2$ in NH_2 und entsteht eine Verbindung, die dem Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ oder einem gemischten Typus, $\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N\\\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}$, angehört:

$$\left.\begin{matrix}\text{Є}_6H_5\\N\Theta_2\end{matrix}\right\} + 6\,H = \left.\begin{matrix}\text{Є}_6H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N + 2\,H_2\Theta;$$
Benzolnitrit. Anilin.

$$\left.\begin{matrix}\text{Є}_7H_4(N\Theta_2)\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta + 6\,H = \begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\\\text{Є}_7H_4\Theta\end{matrix}\right\}N\\\left.\begin{matrix}\\H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix} + 2\,H_2\Theta.$$
Nitrobenzoesäure. Benzaminsäure.

§. 41. Einwirkung der salpetrigen Säure. — Bemerkenswerth ist das Verhalten dieser Säure gegen viele stickstoffhaltige organische Stoffe, welche sich vom Typus Ammoniak oder Ammoniumoxydhydrat ableiten; es entstehen stickstofffreie Verbindungen — Säuren oder Alkohole — zugleich mit Wasser und Stickgas, z. B.:

$$\left.\begin{matrix}\text{Є}_4H_4\Theta_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 + N_2\Theta_3 = \left.\begin{matrix}\text{Є}_4H_8\Theta_2\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 + H_2\Theta + 2\,N_2;$$
Succinamid. Bernsteinsäure.

$$2\left.\begin{matrix}\text{Є}_6H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N + N_2\Theta_3 = 2\left.\begin{matrix}\text{Є}_6H_5\\H\end{matrix}\right\}\Theta + H_2\Theta + 2\,N_2.$$
Anilin. Phenylalkohol.

§. 42. Einwirkung der Chromsäure. — Sie oxydirt zuweilen organische Substanzen so energisch, dass diese sich entzünden (Holzgeist, Weingeist). Schwächer wirkt eine wässerige Lösung derselben, statt welcher ein Gemisch von chromsaurem Kalium und Schwefelsäure angewandt werden kann; die Alkohole werden davon zu Aldehyden oder Säuren oxydirt, die Proteinsubstanzen liefern damit Aldehyde und Säuren u. s. w.

§. 43. Einwirkung der Oxyde schwerer Metalle. — Ihre Wirkung ist der der Chromsäure ähnlich, die Oxyde edler Metalle treten Sauerstoff an organische Verbindungen ab und werden zu Metallen reducirt: Silberoxyd verwandelt die Aldehyde in Säuren; Bleioxyd, mit Cyankalium geschmolzen oxydirt es zu cyansaurem Kalium. Einige Hyperoxyde — Bleisuperoxyd, Mangansuperoxyd — können oft sehr bequem zu Oxydationen benutzt werden, namentlich wenn ihre Wirkung noch durch Gegenwart verdünnter Säuren begünstigt wird; ein viel angewandtes Oxydationsmittel ist eine Mischung von Braunstein und verdünnter Schwefelsäure, das z. B. mit Weingeist destillirt den Aldehyd, mit Stärke, Zucker u. s. w. destillirt, Ameisensäure liefert.

§. 44. Einwirkung der Schwefelsäure. — Die concentrirte Schwefelsäure wirkt auf viele organische Substanzen verkohlend, indem sie denselben Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältniss, in welchem sie Wasser bilden, entzieht; wird die Einwirkung durch Wärme unterstützt, so kann auch der Kohlenstoff der organischen Verbindung angegriffen und zu Kohlenoxyd oder Kohlensäure oxydirt werden, die gemengt mit schwefliger Säure entweichen. Bei den einfachsten organischen Verbindungen lässt sich die Zersetzung durch eine Formel wiedergeben, z. B.:

$$\underset{\text{Ameisensäure.}}{CH_2O_2} = \underset{\text{Kohlenoxyd.}}{CO} + H_2O;$$

$$\underset{\text{Oxalsäure.}}{C_2H_2O_4} = \underset{\text{Kohlensäure.}}{CO_2} + \underset{\text{Kohlenoxyd.}}{CO} + H_2O.$$

Die verdünnte Säure bewirkt häufig bei Siedhitze Spaltung organischer Verbindungen, z. B. Amide werden unter Wasseraufnahme in eine Säure und Ammoniak zerlegt, Hippursäure nimmt Wasser auf und zerfällt in Benzoesäure und Glycocoll u. s. w. — Sie kann unter diesen Umständen auch organische Verbindungen veranlassen Wasser aufzunehmen und abzugeben, ohne dass sie sich spalten, z. B.:

$$\underset{\text{Stärke.}}{C_6H_{10}O_5} + H_2O = \underset{\text{Traubenzucker.}}{C_6H_{12}O_6};$$

$$\underset{\text{Cholalsäure.}}{C_{24}H_{40}O_5} - 2\,H_2O = \underset{\text{Dyslysin.}}{C_{24}H_{36}O_3}.$$

Diese Eigenschaft der verdünnten Schwefelsäure ist übrigens nicht nur ihr eigenthümlich, sondern sie theilt sie mit anderen Säuren, z. B. Salzsäure und Phosphorsäure. Sehr merkwürdig ist das folgende Ver-

halten der Schwefelsäure: Wird Weingeist mit überschüssiger concentrirter Schwefelsäure destillirt, so zerlegt er sich in Elayl und Wasser:

$$\underset{\text{Weingeist.}}{C_2H_6O} = \underset{\text{Elayl.}}{C_2H_4} + H_2O;$$

das Elaylgas wird von concentrirter Schwefelsäure beim Schütteln damit absorbirt und diese Lösung, mit Wasser verdünnt und destillirt, liefert wieder Weingeist:

$$\underset{\text{Elayl.}}{C_2H_4} + H_2O = \underset{\text{Weingeist.}}{C_2H_6O},$$

Concentrirte Schwefelsäure geht mit den verschiedenartigsten organischen Körpern Verbindungen ein, in welchen sich die Schwefelsäure nicht mehr durch die gewöhnlichen Reagentien, z. B. Bariumsalze, nachweisen lässt. Schwefelsäureanhydrid zeigt häufig dasselbe Verhalten gegen diese Stoffe.

Mit vielen Alkoholen entstehen saure Aether, sogenannte Aetherschwefelsäuren:

$$\underset{\text{Weingeist.}}{C_2H_6O} + SH_2O_4 = \underset{\text{Aethylschwefelsäure.}}{SH(C_2H_5)O_4} + H_2O.$$

Kohlenwasserstoffe vereinigen sich mit der Schwefelsäure zu neutralen oder sauren Verbindungen:

$$\underset{\text{Benzol.}}{\left.\begin{array}{r}C_6H_5\\H\end{array}\right\}} + \underset{\text{Schwefelsäureanhydrid.}}{\overset{''}{S}O_2, O} = \underset{\text{Sulfobenzolsäure.}}{\left.\begin{array}{r}C_6H_5\\ \overset{''}{S}O_2\\H\end{array}\right\}O};$$

$$2\left.\begin{array}{r}C_6H_5\\H\end{array}\right\} + \overset{''}{S}O_2, O = \underset{\text{Sulfobenzid.}}{\left.\begin{array}{r}C_6H_5\\ \overset{''}{S}O_2\\C_6H_5\end{array}\right\}} + H_2O.$$

Bei Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure oder ihres Anhydrids auf andere Säuren entstehen sogenannte Sulfosäuren:

$$\underset{\text{Essigsäure.}}{\left.\begin{array}{r}C_2H_3O\\H\end{array}\right\}O} + SO_2, O = \underset{\text{Sulfoessigsäure.}}{\begin{array}{r}\left.\overset{''}{S}O_2\right\}O\\ \left.\begin{array}{r}C_2\overset{''}{H_2}O\\H_2\end{array}\right\}O\end{array}} \quad \Bigg| \quad \underset{\text{Typus.}}{\begin{array}{r}\left.\begin{array}{r}H\\H\end{array}\right\}\\ \left.\begin{array}{r}H\\H\end{array}\right\}O\\ \left.\begin{array}{r}H\\H\end{array}\right\}O\end{array}}$$

$$\underset{\text{Benzoesäure.}}{\left.\begin{array}{r}C_7H_5O\\H\end{array}\right\}O} + SO_2, O = \underset{\text{Sulfobenzoesäure.}}{\begin{array}{r}\left.\overset{''}{S}O_2\right\}O\\ \left.\begin{array}{r}C_7\overset{''}{H_4}O\\H_2\end{array}\right\}O\end{array}} \quad \Bigg| \quad \underset{\text{Typus.}}{\begin{array}{r}\left.\begin{array}{r}H\\H\end{array}\right\}\\ \left.\begin{array}{r}H\\H\end{array}\right\}O\\ \left.\begin{array}{r}H\\H\end{array}\right\}O\end{array}}$$

In diesen Beispielen sind aus den einatomigen Radicalen C_2H_3O, C_7H_5O durch Austritt eines Atoms H zweiatomige Radicale, $C_2\overset{\prime\prime}{H}_2O$ und $C_2\overset{\prime\prime}{H}_4O$ entstanden.

Häufig wirkt die Schwefelsäure oder das Schwefelsäureanhydrid, namentlich in höherer Temperatur, in der Art, dass sie Kohlensäure (oder Kohlenoxyd) austreiben und dafür ihr Radical einschieben:

$$\begin{array}{l} \left.\begin{matrix}C''H_2\end{matrix}\right\} O \\ \left.\begin{matrix}C''O\\ S''O_2\\ H_2\end{matrix}\right\} O \end{array} + S\overset{\prime\prime}{O}_2, O = \begin{array}{l} \left.\begin{matrix}C''H_2\\ S''O_2\end{matrix}\right\} O \\ \left.\begin{matrix}S''O_2\\ H_2\end{matrix}\right\} O \end{array} + CO_2$$

Sulfoessigsäure. Disulfometholsäure.

Auch ohne Kohlensäureentwickelung kann die Schwefelsäure eine Disulfosäure hervorbringen:

$$\begin{array}{l} \left.\begin{matrix}C_6'H_5\\ S''O_2\\ H\end{matrix}\right\} O \end{array} + SH_2O_4 = \begin{array}{l} \left.\begin{matrix}C_6''H_4\\ S''O_2\end{matrix}\right\} O \\ \left.\begin{matrix}S''O_2\\ H_2\end{matrix}\right\} O \end{array} + H_2O.$$

Sulfobenzolsäure. Disulfobenzolsäure.

§. 45. **Einwirkung des Phosphorsäureanhydrids.** — Das Phosphorsäureanhydrid besitzt noch stärkere Verwandtschaft zum Wasser als die Schwefelsäure, sie besitzt daher in höherem Grade das Bestreben Wasserstoff und Sauerstoff in Form von Wasser den organischen Verbindungen zu entziehen; dabei wirkt sie weniger leicht als die Schwefelsäure in der Art zersetzend, dass Schwärzung und Entbindung von Kohlensäure, Kohlenoxyd u. s. w. eintritt. — Für einige Gruppen organischer Verbindungen kann man das Verhalten des Phosphorsäureanhydrids im Allgemeinen angeben: Zweibasischen Säuren entzieht sie H_2O und verwandelt sie in Anhydride; den Ammoniaksalzen nimmt sie 2, den Amiden 1 At. H_2O und führt sie in Nitrile über; die Alkohole, welche dem Weingeist homolog sind, zerlegt sie in H_2O und einen dem Elayl homologen Kohlenwasserstoff.

§. 46. **Einwirkung der Chloride des Phosphors und des Schwefelphosphors.** — Das Phosphorchlorid, PCl_5, nimmt aus vielen sauerstoffhaltigen organischen Körpern O, damit Phosphoroxychlorid, PCl_3O, bildend und giebt selbst 2 At. Cl ab, die mit der organischen Substanz in Verbindung bleiben oder mit Wasserstoff derselben Salzsäure bilden und entweichen.

Aus den Alkoholen entstehen Chlorüre:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\ H\end{matrix}\right\} O + PCl_5 = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\ Cl\end{matrix}\right\} + PCl_3O + HCl;$$

Weingeist. Chloräthyl.

aus den einbasischen Säuren die Chlorüre derselben:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta + PCl_5 = \left.\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\Cl\end{matrix}\right\} + PCl_3\Theta + HCl;$$

Essigsäure. Chloracetyl.

aus den zweibasischen Säuren Anhydride:

$$\left.\begin{matrix}C_4H_4\Theta_2\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 + PCl_5 = C_4H_4\Theta_2,\Theta + PCl_3\Theta + 2HCl;$$

Bernsteinsäure. Bernsteinsäureanhydrid.

aus den Anhydriden der zweibasischen Säuren die Chlorüre:

$$C_4H_4\Theta_2,\Theta + PCl_5 = \left.\begin{matrix}C_4H_4\Theta_2\\Cl_2\end{matrix}\right\} + PCl_3\Theta;$$

Bernsteinsäureanhydrid. Succinylchlorür.

aus den Aldehyden, den Chlorüren der Glycolalkohole isomerische Verbindungen:

$$C_2H_4\Theta + PCl_5 = C_2H_4Cl_2 + PCl_3\Theta;$$

Acetaldehyd. Acetaldehydchlorür.

aus mehreren Amiden die Nitrile:

$$\left.\begin{matrix}C_7H_5\Theta\\H\\H\end{matrix}\right\}N + PCl_5 = C_7H_5N + PCl_3\Theta + 2HCl.$$

Benzamid. Benzonitril.

Das Phosphorchlorür, PCl_3, erzeugt in vielen Fällen aus den organischen Verbindungen dieselben Substanzen wie das Chlorid und geht selbst dabei in phosphorige Säure über:

$$3\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}\Theta + PCl_3 = 3\left.\begin{matrix}C_2H_5\\Cl\end{matrix}\right\} + PH_3\Theta_3;$$

Weingeist. Chloräthyl.

$$3\left.\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta + PCl_3 = 3\left.\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\Cl\end{matrix}\right\} + PH_3\Theta_3.$$

Essigsäure. Chloracetyl.

Damit die Reaction des Phosphorchlorürs eintritt, z. B. auf die Säuren, ist häufig Anwendung äusserer Wärme erforderlich.

Das Phosphoroxychlorid, $PCl_3\Theta$, zeigt hinsichtlich der Producte, welche es hervorbringt, grosse Aehnlichkeit mit dem Chlorid und Chlorür:

$$3\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}\Theta + PCl_3\Theta = 3\left.\begin{matrix}C_2H_5\\Cl\end{matrix}\right\} + PH_3\Theta_4;$$

Weingeist. Chloräthyl.

$$3\left.\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta + PCl_3\Theta = 3\left.\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\Cl\end{matrix}\right\} + PH_3\Theta_4;$$

Essigsäure. Chloracetyl.

$$3\left.\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\K\end{matrix}\right\}\Theta + PCl_3\Theta = 3\left.\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\Cl\end{matrix}\right\} + PK_3\Theta_4.$$

Essigsaures Kalium. Chloracetyl.

B r o m - und J o d p h o s p h o r erzeugen mit den Alkoholen die Bromüre und Jodüre, zu deren Darstellung nicht gerade reiner Brom- oder Jodphosphor erforderlich ist, sondern in der Regel schon ein ab-

wechselndes Eintragen von Brom oder Jod und Phosphor in den Alkohol hinreicht.

Schwefelphosphor hat man erst auf wenige organische Verbindungen einwirken lassen; es wird dabei Sauerstoff gegen Schwefel ausgetauscht, z. B.:

$$5\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O + P_2S_5 = 5\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}S + P_2O_5.$$

Essigsäure. Thiacetsäure.

§. 46a. Einwirkung der Chlorverbindungen des Schwefels. — Nach Carius (Ann. 106, 321; 109, 1; 110, 209; 111, 93) sind die beiden Chlorverbindungen des Schwefels:

S_2Cl_2 und SCl_4. —
Halbchlorschwefel. Einfachchlorschwefel.

Der Halbchlorschwefel ist die bei Einwirkung des Chlors auf Schwefel entstehende, bei 138° bis 139° siedende Verbindung. — Der Einfachchlorschwefel ist nicht in reinem Zustande bekannt, sondern nur ein Gemisch desselben mit Halbchlorschwefel, welches beim Einleiten von trocknem Chlorgas in abgekühlten Halbchlorschwefel entsteht. Wird dieses Gemisch mit nur so viel der einwirkenden organischen Substanzen vermischt, als dem Gehalt an SCl_4 entspricht, so wird nur dieses zersetzt und Halbchlorschwefel, S_2Cl_2, abgeschieden.

Die Einwirkung des Einfachchlorschwefels auf Säuren, Salze und Alkohole erfolgt nach der Gleichung:

$$SCl_4 + \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\Na\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\Cl\end{matrix}\right\} + NaCl + SOCl_2;$$

Benzoesaures Natrium. Chlorbenzoyl. Chlorthionyl.

$$SCl_4 + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\Cl\end{matrix}\right\} + HCl + SOCl_2;$$

Weingeist. Chloräthyl. Chlorthionyl.

das Chlorthionyl wirkt aber sogleich auf mehr Weingeist (siehe unten).

Der Halbchlorschwefel ist Chlorthionyl, in welchem O durch die äquivalente Menge S ersetzt ist, also $SSCl_2$. —
Sulfochlorthionyl.

Er wirkt auf die Säuren, Salze und Alkohole nach folgenden Gleichungen:

I. $$2\,SSCl_2 + 2\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\Na\end{matrix}\right\}O = C_{14}H_{10}O_2S + Na_2S + 2\,SOCl_2;$$

Benzoesaures Natrium. Hypothetische Schwefelverbindung. Chlorthionyl.

II. das Chlorthionyl wirkt sogleich auf die hypothetische Schwefelverbindung und Schwefelnatrium:

$$C_{14}H_{10}O_2S + Na_2S + 2\,SOCl_2 = 2\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\Cl\end{matrix}\right\} + 2\,NaCl + SO_2 + S_3.$$

Chlorbenzoyl.

$$\text{I.}\quad S S Cl_2 + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}S + S O Cl_2;$$

Weingeist. Mercaptan. Chlorthionyl.

II. das Chlorthionyl zerlegt darauf das Mercaptan:

$$4\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}S + 3 S O Cl_2 = \left.\begin{matrix}S O\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}O_2 + 2\left.\begin{matrix}C_2H_5\\Cl\end{matrix}\right\} + 4 H Cl + S_6.$$

Mercaptan. Schwefligsäure-Aethyläther.

Das Chlorthionyl, $S O Cl_2$, wird durch Einwirkung trockner schwefliger Säure auf Phosphorchlorid, $P Cl_5$, gewonnen und kann, wenn etwa 1 Kilogr. des Chlorids angewandt wird, leicht vollkommen rein — bei etwa 80° siedend — erhalten werden; der zwischen 80° und 100° siedende Theil enthält Phosphoroxychlorid, ist aber zu den meisten Reactionen anwendbar. — Das Chlorthionyl zersetzt sich mit Säuren nach der Gleichung:

$$S O Cl_2 + \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\Cl\end{matrix}\right\} + H Cl + S O_2;$$

Benzoesäure. Chlorbenzoyl.

mit Salzen:

$$S O Cl_2 + \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\Na\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\Cl\end{matrix}\right\} + Na Cl + S O_2;$$

Benzoesaures Natrium. Chlorbenzoyl.

oder:

$$S O Cl_2 + 2\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\Na\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_5H_5O\\C_7H_5O\end{matrix}\right\}O + 2 Na Cl + S O_2;$$

Benzoesaures Natrium. Benzoesäure-Anhydrid.

mit Alkoholen:

$$S O Cl_2 + 2\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}S O\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}O_2 + 2 H Cl.$$

Weingeist. Schwefligsäure-Aethyläther.

§. 47. Einwirkung verschiedener Chloride. — Geschmolzenes Chlorzink entzieht einigen organischen Stoffen Wasser. Aus den Alkoholen entstehen Kohlenwasserstoffe: aus Weingeist Elayl, aus Amylalkohol Amylen u. s. w.

Antimonchlorid giebt an einige organische Verbindungen Chlor ab:

$$C O + Sb Cl_5 = C O Cl_2 + Sb Cl_3.$$

Kohlenoxyd. Carbonylchlorür.

Viele Chlormetalle — auch Jod- und Brommetalle — mit Weingeist in zugeschmolzenen Röhren weit über 100° erhitzt bilden Aether.

§. 48. Einwirkung der schwefligen Säure. — Sie wirkt auf einige Verbindungen reducirend, indem zugleich Wasser zersetzt wird, mit dessen Sauerstoff sie sich zu Schwefelsäure vereinigt und

dessen Wasserstoff an die organische Verbindung tritt. Alloxan wird in Alloxantin, Chinon in Hydrochinon verwandelt:

$$\underset{\text{Chinon.}}{C_6H_4O_2} + SO_2 + 2H_2O = \underset{\text{Hydrochinon.}}{C_6H_6O_2} + SH_2O_4.$$

Das schwefligsaure Ammonium führt einige Nitroverbindungen in eigenthümliche Sulfosäuren über, z. B.:

$$\underset{\text{Nitronaphtalin.}}{C_{10}H_7(NO_2)} \quad \text{in} \quad \underset{\text{Thionaphtamsäure.}}{C_{10}H_9NSO_3}.$$

§. 49. Einwirkung des Schwefelwasserstoffs. — An einige organische Verbindungen tritt er unter Fällung des Schwefels den Wasserstoff ab:

$$\underset{\text{Chinon.}}{C_6H_4O_2} + H_2S = \underset{\text{Hydrochinon.}}{C_6H_6O_2} + S;$$

oder der Schwefel substituirt den Sauerstoff, besonders in einigen Aldehyden:

$$\underset{\text{Acetaldehyd.}}{C_2H_4O} + H_2S = \underset{\text{Sulfacetaldehyd.}}{C_2H_4S} + H_2O.$$

Sehr allgemein wendet man die Sulfhydrate der Alkalien zur Reduction der Nitroverbindungen an, welche dadurch in eine Verbindung des Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ verwandelt werden:

$$\underset{\text{Benzolnitrit.}}{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\NO_2\end{matrix}\right\}} + 3H_2S = \underset{\text{Anilin.}}{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N} + 2H_2O + 3S.$$

Diese Reaction geht fast immer nach derselben Gleichung vor sich, indem auf NO_2 einwirken $3H_2S$ unter Abscheidung von $3S$ und $2H_2O$.

§. 50. Einwirkung des Eisenoxyduls. — Es wird als kräftigst wirkendes Reductionsmittel zur Umwandlung der Nitroverbindungen in Amidverbindungen angewandt und bewirkt häufig noch da die Umsetzung, wo die Sulfhydrate der Alkalien unwirksam bleiben. Die zu reducirende Nitroverbindung wird mit Eisenfeile vermischt, Essigsäure hinzugefügt und, wenn nicht von selbst die Reaction eintritt, gelinde erwärmt; das aus Eisen und Essigsäure entstehende Eisenoxydul geht in Oxyd über und aus der Nitroverbindung bildet sich dieselbe Amidverbindung, die durch H_2S entstehen würde.

§. 51. Einwirkung der Alkalien. — Sie bewirken zuweilen die Bildung von Säuren aus neutralen organischen Verbindungen unter Aufnahme von Wasser:

$$\underset{\text{Isatin.}}{C_8H_5NO_2} + H_2O = \underset{\text{Isatinsäure.}}{C_8H_7NO_3};$$

Anhydride verwandeln sich in Säuren:

$$\underset{\text{Bernsteinsäure-Anhydrid.}}{C_4H_4O_2, O} + H_2O = \underset{\text{Bernsteinsäure.}}{\left.\begin{matrix}C_4H_4O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2}.$$

Zuweilen veranlassen sie Sauerstoffaufnahme; so enthält weingeistige Kalilösung beim Stehen an der Luft nach einiger Zeit Essigsäure, kalische Lösungen der Gallussäure und Pyrogallussäure absorbiren den Sauerstoff sehr schnell.

Oft findet unter Mitwirkung der Elemente des Wassers Spaltung organischer Verbindungen Statt, in der Regel am leichtesten wenn mit weingeistiger Kalilösung gekocht wird. Die zusammengesetzten Aether zerlegen sich in Säuren und Alkohole, die Glyceride in Säuren und Glycerin, die Amide und Nitrile in Säuren und Ammoniak, einige Aldehyde, z. B. Bittermandelöl, in eine Säure und einen Alkohol u. s. w.; natürlich bleibt die entstehende Säure in Verbindung mit dem angewandten Alkali. Beim Erhitzen mit Kalihydrat oder Natronkalk (welchen man dem Kalihydrat vorzieht, da er nicht schmilzt und deshalb die Glas- und Porzellangefässe nicht so sehr angreift) bilden die Alkohole und Aldehyde unter Wasserstoffentwickelung eine Säure mit gleichem Kohlenstoffgehalt. Viele indifferente Stoffe, wie Zucker, Stärke, entwickeln Wasserstoff und hinterlassen einen namentlich aus oxalsaurem Alkali bestehenden Rückstand; einige Säuren, z. B. Weinsäure, Citronensäure, Aepfelsäure, liefern Essigsäure und Oxalsäure; mehrere einbasische Säuren mit Natronkalk erhitzt bilden Kohlensäure, Aldehyde, Acetone und Kohlenwasserstoffe, z. B. Essigsäure, Buttersäure, Valeriansäure; oder Kohlensäure und einen Kohlenwasserstoff, z. B. Benzoesäure, die Kohlensäure und Benzol liefert. Alle stickstoffhaltigen Körper, die den Stickstoff nicht in Form von Salpetersäure und Untersalpetersäure enthalten, geben beim anhaltenden Glühen mit Natronkalk ihren Stickstoff als Ammoniak, seltener als Anilin, Chinolin u. s. w. ab.

Die alkalischen Erden, Baryt und Kalk, verhalten sich gegen organische Substanzen ganz ähnlich wie die Alkalien und Natronkalk, nur wirken sie in der Regel weniger energisch als diese.

§. 52. Einwirkung des Ammoniaks. — Mit den organischen Säuren vereinigt es sich direct ohne Abscheidung von Wasser zu den Ammoniumsalzen:

$$\left.\begin{matrix}\text{€}_2H_3\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta + NH_3 = \left.\begin{matrix}\text{€}_2H_3\Theta\\NH_4\end{matrix}\right\}\Theta;$$

Essigsäure. Essigsaures Ammonium.

mit den Anhydriden der einbasischen Säuren bildet es ein Amid und die Säure:

$$\left.\begin{matrix}\text{€}_2H_3\Theta\\\text{€}_2H_3\Theta\end{matrix}\right\}\Theta + NH_3 = \left.\begin{matrix}\text{€}_2H_3\Theta\\H\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}\text{€}_2H_3\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta;$$

Essigsäureanhydrid. Acetamid. Essigsäure.

mit den Anhydriden der zweibasischen Säuren häufig das Ammoniumsalz einer Aminsäure. Mit den Chlorüren der Säureradicale bildet es ein Amid und Salmiak, mit den Chlorüren, Bromüren und Jodüren der Alkoholradicale eine Aminbasis; die zusammengesetzten Aether zerlegt es in ein Amid und einen Alkohol, mit den Aldehyden der Fettsäure-

reihe verbindet es sich, mit den Aldehyden der aromatischen Säuren bildet es unter Wasserabscheidung Hydramide.

§. 53. Einwirkung der Alkalimetalle. — Mit vielen sauerstoffreichen organischen Verbindungen erhitzt oxydiren sie sich unter Feuererscheinung, mit anderen gehen sie unter Wasserstoffentwickelung Verbindungen ein, z. B. mit den Säuren und Alkoholen:

$$2\left.\begin{matrix}\text{Ȼ}_2 H_3 \Theta \\ H\end{matrix}\right\}\Theta + K_2 = 2\left.\begin{matrix}\text{Ȼ}_2 H_3 \Theta \\ K\end{matrix}\right\}\Theta + H_2;$$

Essigsäure. Essigsaures Kalium.

$$2\left.\begin{matrix}\text{Ȼ}_2 H_5 \\ H\end{matrix}\right\}\Theta + K_2 + 2\left.\begin{matrix}\text{Ȼ}_2 H_5 \\ K\end{matrix}\right\}\Theta + H_2.$$

Weingeist. Kaliumäthylat.

Den Chlorüren, Bromüren und Jodüren der Alkohole entziehen sie das Chlor, Brom und Jod und bilden Kohlenwasserstoffe:

$$2\left.\begin{matrix}\text{Ȼ}_2 H_5 \\ J\end{matrix}\right\} + K_2 = \left.\begin{matrix}\text{Ȼ}_2 H_5 \\ \text{Ȼ}_2 H_5\end{matrix}\right\} + 2\,KJ;$$

Aethyljodür. Aethyl.

$$\left.\begin{matrix}\text{Ȼ}_7 H_{14} \\ Cl_2\end{matrix}\right\} + K_2 = \text{Ȼ}_7 H_{14} + 2\,KCl.$$

Oenanthylenchlorür. Oenanthylen.

Aehnlich wirkt zuweilen Zink in höherer Temperatur.

Beim Erhitzen von Kalium oder Natrium mit stickstofhaltigen Substanzen bildet sich Cyankalium.

Kalium- oder Natriumamalgam bewirkt bei vielen Chlor-, Brom- und Jodsubstitutionsproducten die Substitution dieser Elemente durch Wasserstoff.

§. 54. Einwirkung des Wassers. — Bei den meisten Metamorphosen organischer Stoffe spielt das Wasser eine Rolle, indem es oft als Lösungsmittel auftritt, eben so oft aber auch seine Elemente an der Zersetzung theilnehmen. Die durch Alkalien und Säuren bewirkten Zersetzungen lassen sich meistens durch Wasser allein, nur schwieriger, bewirken, besonders dann, wenn man das Wasser bei Siedhitze oder in noch höherer Temperatur — in hermetisch verschlossenen Gefässen — einwirken lässt. Wasser verwandelt die Anhydride in Säuren, die Chlorüre der Säuren in Chlorwasserstoff und eine organische Säure, die zusammengesetzten Aether in eine Säure und Alkohole, die Amide in Säuren und Ammoniak.

§. 55. Einwirkung der Hitze. — In höherer Temperatur ist die Affinität der Elemente in einer Verbindung oft eine ganz andere, als bei gewöhnlicher Temperatur. Es tritt deshalb Zerlegung ein, häufig in wenige Producte, die sich verflüchtigen und der Zersetzung entziehen; oft findet auch Verkohlung und die Bildung sehr verschiedenartiger, nicht immer gut charakterisirter Verbindungen — empyreumatischer Producte — Statt.

Die gewöhnlich bemerkte Einwirkung der Wärme besteht in Aenderung des Aggregatzustandes. Feste Körper werden flüssig, sie schmelzen,

flüssige Körper nehmen Dampfform an, sie verflüchtigen sich. Schmelzpunkt und Siedepunkt stehen in nachweisbarer Beziehung zur Zusammensetzung und dienen daher zur Charakterisirung organischer Verbindungen. Nimmt ein Körper Dampfform bei einer Temperatur an, bei welcher noch keine Zersetzung stattfindet, so lässt er sich unzersetzt destilliren. Sehr oft liegen aber der Siedepunkt und Zersetzungspunkt so nahe, dass ein Theil sich bei der Destillation zersetzt. Um unter diesen Umständen unzersetzt destilliren zu können, müssen besondere Vorsichtsmassregeln angewandt werden. Man bringt in die zu destillirende Flüssigkeit Platindraht, erhitzt sie in einem Oelbade oder Metallbade, das nicht, oder nur wenig über den Siedepunkt erhitzt wird, unterwirft nur geringe Mengen der Substanz der Destillation und lässt diese im Luftstrom oder im luftverdünnten Raume vor sich gehen.

Zur Destillation im luftleeren Raume bringt man die Substanz in eine Retorte, an welche eine tubulirte Vorlage luftdicht gekittet ist, und befestigt in dem Tubulus der Vorlage luftdicht eine mit einem Hahn verschliessbare Glasröhre. Letztere wird mit der Luftpumpe in Verbindung gesetzt und nachdem der Apparat luftleer gemacht ist, der Hahn verschlossen, die Luftpumpe entfernt, die Retorte in einem Wasserbade oder Oelbade erwärmt und die Vorlage mit Wasser oder Eis gekühlt.

Sollen unzersetzt siedende Substanzen durch höhere Temperatur zersetzt werden, so leitet man sie in Dampfform durch ein rothglühendes, mit Bimstein oder Porzellanscherben gefülltes Glasrohr.

Viele organische Verbindungen erleiden durch Hitze eine einfache Zersetzung: Zweibasische Säuren zerlegen sich in Anhydride und Wasser (Bernsteinsäure); gewisse Säuren gehen unter Wasserabgabe in andere Säuren über (Apfelsäure in Maleinsäure und Fumarsäure), oder verlieren Kohlensäure und liefern sogenannte Brenzsäuren oder Pyrosäuren (Gallussäure zerfällt in Kohlensäure und Pyrogallussäure, Citronensäure in Kohlensäure, Itaconsäure und Wasser); Ammoniumsalze zerfallen in Amide und Wasser (oxalsaures Ammonium), oder in Nitrile und Wasser (benzoesaures Ammonium); Amide zweibasischer Säuren liefern Imide und Ammoniak (Succinamid); die Oxydhydrate der Ammoniumbasen geben eine Nitrilbasis, einen Kohlenwasserstoff und Wasser u. s. w.

Andere organische Verbindungen liefern eine grosse Anzahl gasförmiger, flüssiger und fester Destillationsproducte und es bleibt ein kohliger Rückstand. Die Producte sind verschieden, je nachdem man langsam oder schnell, mehr oder weniger stark erhitzt, und zu Anfang der Operation treten andere als zuletzt auf; es verflüchtigen sich zu Anfang Verbindungen, die reicher an Sauerstoff sind; im Verlaufe der Destillation treten immer sauerstoffärmere auf und zuletzt sauerstofffreie. Stickstoff bildet basische Verbindungen, ein Theil desselben bleibt im kohligen Rückstande; Chlor, Brom, Jod und Schwefel gehen meistens als Wasserstoffverbindungen fort.

Die gasförmigen Verbindungen bestehen aus Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Sumpfgas, Elayl und homologe Kohlenwasserstoffe u. s. w.

Die flüssigen und festen Producte sind: Wasser, Essigsäure, Holzgeist, Aceton, Metaceton, Aldehyd, Blausäure, Phenylalkohol, Benzin und homologe Kohlenwasserstoffe, Ammoniak, Methylamin, Trimethylamin (welche letztere von den zugleich mit übergehenden Flüssigkeiten in Lösung gehalten werden), Amylamin, die Basen der Anilinreihe und Picolinreihe, die Pyrrolbasen, sogenannte Brandöle und Brandharze, Theer, Naphtalin, Paraffin u. s. w.

§. 56. Zersetzung organischer Substanzen durch Fäulniss, Gährung und Verwesung. (Es sind hier die von Liebig gegebenen Erklärungen dieser Processe angeführt, während die theilweise damit im Widerspruch stehenden Angaben Pasteur's, welche sich vorzüglich auf Weingährung beziehen, bei dieser erwähnt werden sollen.)

Fäulniss. — Sehr viele stickstoffhaltige Verbindungen des Thier- und Pflanzenreichs — vorzüglich die sogenannten Proteinverbindungen — verändern sich, wenn sie bei gewöhnlicher Temperatur dem Einflusse der Luft und des Wassers ausgesetzt werden. Es findet dabei eine Umsetzung ihrer Elemente zu einfacheren organischen Verbindungen Statt, wobei sehr häufig übelriechende Verbindungen auftreten. Diese Art der Umsetzung wird Fäulniss genannt und die sie erleidenden Stoffe fäulnissfähige Stoffe.

Zur Einleitung der Fäulniss ist Zutritt der atmosphärischen Luft erforderlich; hat die Fäulniss einmal begonnen, so kann sie auch bei Abschluss der Luft fortschreiten. Ferner ist unbedingt nothwendig die Gegenwart des Wassers; vollkommen trockne Substanzen faulen nicht. Endlich liegt auch die Temperatur, bei welcher Fäulniss möglich ist, zwischen gewissen Grenzen; am leichtesten geht sie zwischen 15° und 35° vor sich.

Gährung. — Viele für sich an der Luft unveränderliche organische Verbindungen erleiden eine Umsetzung der Elemente, wenn sie mit faulenden Substanzen in Berührung gebracht werden; man nennt sie gährungsfähige Stoffe und in Beziehung auf sie die faulenden Stoffe Fermente. Die in dem faulenden Körper stattfindende Bewegung der Atome pflanzt sich auf die Atome des gährungsfähigen Körpers fort, der seinerseits in einigen Fällen die Fäulniss zu modificiren vermag. Die Gährung kann, wie die Fäulniss, nur bei Gegenwart von Wasser und innerhalb gewisser Temperaturgrenzen vor sich gehen.

Von grösstem Einfluss in Bezug auf die Gährungsproducte ist die Natur des Ferments und die Temperatur, bei welcher die Gährung verläuft. Einige Verbindungen bedürfen eines bestimmten Ferments, um sich durch Gährung zu zersetzen. Amygdalin z. B. wird nur durch das in den Mandeln vorkommende Emulsin in Bittermandelöl, Blausäure und Zucker zerlegt. Von welcher Bedeutung die Temperatur und auch die Natur des Ferments für die Gährungsproducte ist, zeigt folgendes Beispiel: Zucker in Berührung mit Hefe geht in Weingeist und Kohlensäure über, mit faulendem Käse und kohlensaurem Calcium bei 20° bis 30° in Milchsäure, diese mit demselben Fermente unter 20° in Mannit und Propionsäure, bei 30° bis 40° in Buttersäure.

Verwesung. — Nimmt an der Zersetzung durch Fäulniss oder Gährung der Sauerstoff Theil, werden also diese Processe von einer Oxydation begleitet, so nennt man sie Verwesung. Bei der Verwesung wird immer Wärme, zuweilen Licht entwickelt.

Eine Verwesung erleidet der Alkohol, wenn er mit Fermenten und Sauerstoff in Berührung ist, und von der vorhandenen Sauerstoffmenge hängt es ab, ob er in Aldehyd:

$$\underset{\text{Weingeist.}}{C_2H_6O} + O = \underset{\text{Aldehyd.}}{C_2H_4O} + H_2O,$$

oder in Essigsäure:

$$\underset{\text{Aldehyd.}}{C_2H_4O} + O = \underset{\text{Essigsäure.}}{C_2H_4O_2},$$

verwandelt wird.

Durch die Verwesung wird der grösste Theil der organischen Stoffe wieder in die einfachsten Verbindungen zurückgeführt, sie macht die unter freiem Himmel liegenden erstorbenen Thier- und Pflanzentheile verschwinden: die Endproducte der Verwesung sind Kohlensäure, Wasser, Stickgas und Ammoniak.

Die Verwesung wird, wie die Fäulniss und Gährung, verhindert durch Abwesenheit von Wasser und zu hohe oder niedere Temperatur; ausserdem muss bei der Verwesung, weil sie zugleich ein Oxydationsprocess ist, der Sauerstoff fortwährend Zutritt haben.

Die Mittel, welche man anwendet, um organische Substanzen vor der Zerstörung durch Fäulniss, Gährung und Verwesung zu schützen, ergeben sich schon zum Theil aus dem Obigen. — Man schützt sie vor dem Zutritt des Sauerstoffs. — Speisen werden in luftdicht verschlossenen Gefässen — zugelötheten Blechbüchsen — aufbewahrt. Bei dieser sehr verbreiteten Appert'schen Methode der Conservirung von Speisen setzt man die luftdicht in der Blechbüchse verschlossenen Speisen noch einige Zeit der Temperatur des siedenden Wassers aus, damit der noch eingeschlossene Sauerstoff vollständig von den organischen Substanzen absorbirt werde, denn nur bei Gegenwart desselben ist Eintritt der Zersetzung bei gewöhnlicher Temperatur möglich. — Man entzieht ihnen das zur Zersetzung nöthige Wasser. — Früchte trocknet man in höherer Temperatur oder bringt sie mit Zucker zusammen (Einmachen derselben), welcher das Wasser entzieht. Fleisch wird eingesalzen und dadurch ebenfalls das zur Fäulniss nothwendige Wasser entzogen.

Es giebt ausserdem noch viele fäulnisswidrige (antiseptische) Substanzen, bei deren Gegenwart keine freiwillige Zersetzung eintritt und die deshalb vielfach zur Conservirung organischer Stoffe benutzt werden; es gehören dazu: Weingeist, starke Mineralsäure, schweflige Säure, arsenige Säure, Chlor, Alaun, chromsaures Kalium, Sublimat, Chlorzink und andere Metallsalze, Gerbstoff, Kreosot u. s. w.

Anatomische Präparate werden unter Weingeist aufbewahrt, oder mit Sublimat, arseniger Säure u. s. w. behandelt. — Holz wird mit Chlorzinklösung oder holzessigsaurem Eisen(oxyd) getränkt. Fleisch wird in den Rauch gehängt, wodurch es nicht nur Wasser verliert, sondern auch von Kreosot und anderen antiseptischen Substanzen des Rauchs durchdrungen wird.

§. 57. Verwandlung organischer Stoffe durch Elektrolyse. — Erst wenige organische Verbindungen hat man der Einwirkung des galvanischen Stroms unterworfen.

Von einigen Salzen der Reihe der fetten Säuren ($C_nH_{2n}O_2$) ist bekannt, dass sie bei dieser Zersetzung Kohlensäure und ein Alkoholradical liefern. — Absoluter Alkohol, durch Kalium leitend gemacht, entwickelt am — Pol Wasserstoff und bildet am + Pol Aldehyd. — Trichloressigsäure und die Chlorsubstitutionsproducte der methylschwefligen Säure tauschen am — Pol das Chlor gegen Wasserstoff aus und werden unter Salzsäurebildung in Essigsäure und methylschweflige Säure übergeführt.

§. 58. Einwirkung des Lichts auf organische Stoffe. — Das directe Sonnenlicht und in geringerem Masse das zerstreute Licht bewirken das Zerfallen vieler Verbindungen, die im Dunkeln keine Veränderung erleiden; z. B. Jodäthyl zerfällt in Jod und Aethyl.

Während bei einigen Zersetzungen nur zur Einleitung Tageslicht oder directes Sonnenlicht erforderlich ist und dieselben sich dann im Dunkeln vollenden, gehen andere nicht ohne fortdauernde Bestrahlung durch die Sonne vor sich. In vielen Fällen wirkt das Licht wie die Wärme und befördert die Einwirkung eines Reagens; namentlich ist dieses der Fall bei den durch Chlor und Brom bewirkten Substitutionen. Dass viele Wirkungen des Sauerstoffs nur im Lichte erfolgen, ist schon §. 38 erwähnt.

Gruppen der einsäurigen (fetten) Alkohole, $Є_n H_{2n+2} Θ$, und einbasischen (fetten) Säuren, $Є_n H_{2n} Θ_2$.

§. 59. Die wichtigsten Verbindungen, um welche als Mittelpunkt die übrigen gruppirt werden, sind in der Alkoholgruppe die Alkohole, in der Säuregruppe die Säuren selbst. — Einige der hauptsächlichsten Verbindungen, welche sich von den Alkoholen ableiten, sind die folgenden, beispielsweise vom Aethylalkohol angeführten:

$\left.\begin{matrix} Є_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} Θ$;	$\left.\begin{matrix} Є_2H_5 \\ Є_2H_5 \end{matrix}\right\} Θ$;	$\left.\begin{matrix} Є_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} S$;	$\left.\begin{matrix} Є_2H_5 \\ Є_2H_5 \end{matrix}\right\} S$. —
Aethylalkohol.	Aethyläther.	Aethylmercaptan.	Aethylsulfür.

Zusammengesetzte Aether:

$\left.\begin{matrix} NΘ_2 \\ Є_2H_5 \end{matrix}\right\} Θ$;	$\left.\begin{matrix} SΘ_2 \\ (Є_2H_5)H \end{matrix}\right\} Θ_2$;	$\left.\begin{matrix} SΘ_2 \\ (Є_2H_5)_2 \end{matrix}\right\} Θ_2$. —	$\left.\begin{matrix} Є_2H_5 \\ Cl \end{matrix}\right\}$;	$\left.\begin{matrix} Є_2H_5 \\ NΘ_2 \end{matrix}\right\}$. —
Salpetersäure-Aethyläther.	Aethyl-Schwefelsäure.	Schwefelsäure-Aethyläther.	Aethylchlorür.	Aethylnitrit.

Stickstoffbasen:

$\left.\begin{matrix} Є_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\}$;	$\left.\begin{matrix} Є_2H_5 \\ Є_2H_5 \end{matrix}\right\}$. —	$\left.\begin{matrix} Є_2H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$;	$\left.\begin{matrix} Є_2H_5 \\ Є_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$;	$\left.\begin{matrix} Є_2H_5 \\ Є_2H_5 \\ Є_2H_5 \end{matrix}\right\} N$;	$\left.\begin{matrix} N(Є_2H_5)_4 \\ H \end{matrix}\right\} Θ$. —
Aethylwasserstoff.	Aethyl.	Aethylamin.	Biäthylamin.	Triäthylamin.	Tetraäthylammoniumoxydhydrat.

Phosphorbasen, z. B.:	Arsenbasen, z. B.:		Antimonbasen, z. B.:
$\left.\begin{matrix} Є_2H_5 \\ Є_2H_5 \\ Є_2H_5 \end{matrix}\right\} P$. —	$\left.\begin{matrix} As(Є_2H_5)_4 \\ H \end{matrix}\right\} Θ$;	$\left.\begin{matrix} (Є_2H_5)_2As \\ (Є_2H_5)_2As \end{matrix}\right\}$. —	$\left.\begin{matrix} Sb(Є_2H_5)_4 \\ H \end{matrix}\right\} Θ$. —
Triäthylphosphin.	Arsenäthyliumoxydhydrat.	Aethylkakodyl.	Stibäthyliumoxydhydrat.

Wismuthbasen, z. B.:	Zinnbasen, z. B.:	Quecksilberbasen, z. B.:	Zinkverbindung, z. B.:
$\left.\begin{matrix} Є_2H_5 \\ Є_2H_5 \\ Є_2H_5 \end{matrix}\right\} Bi$. —	$Є_2H_5Sn$. —	$\left.\begin{matrix} Є_2H_5 \\ Є_2H_5 \end{matrix}\right\} (\acute{H}g_2)$. —	$\left.\begin{matrix} Є_2H_5 \\ Є_2H_5 \end{matrix}\right\} (\acute{Z}n_2)$. —
Triäthylbismuthin.	Zinnäthyl.	Quecksilberäthyl.	Zinkäthyl.

Die hauptsächlichsten von den Säuren sich ableitenden Verbindungen sind in der folgenden Zusammenstellung beispielsweise von der Essigsäure angeführt:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\} O; \quad \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\} O; \quad \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\} S; \quad \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\} S;$$

Essigsäure. Essigsäure-anhydrid. Thiacetsäure. Thiacetsäure-anhydrid.

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O; \quad \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ Cl \end{matrix}\right\}; \quad \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N; \quad \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\}; \quad \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ CH_3 \end{matrix}\right\}.$$

Essigsäure-Aethyläther. Acetylchlorür. Acetamid. Acetaldehyd. Aceton.

Die Radicale der Säuren entstehen aus denen der Alkohole durch Oxydation; aus $\underset{\text{Aethyl.}}{C_2H_5}$ entsteht $\underset{\text{Acetyl.}}{C_2H_3O}$, aus dem Weingeist bildet sich bei der Oxydation Essigsäure.

Einige Metallverbindungen der Alkoholradicale verbinden sich mit Kohlensäure zu Salzen der fetten Säuren:

$$\underset{\text{Natrium-methyl.}}{\left.\begin{matrix} CH_3 \\ Na \end{matrix}\right\}} + CO_2 = \underset{\text{Essigsaures Natrium.}}{\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ Na \end{matrix}\right\} O};$$

dieser Reaction zufolge wird die (möglichst auseinander gezogene) rationelle Formel der Essigsäure

$$\left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} C\overset{\prime}{H}_3 \\ \overset{\prime\prime}{C}O \end{matrix}\right\} \\ H \end{matrix}\right\} O \qquad \underset{\text{Typus.}}{\left[\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} \\ \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O \end{matrix}\right]}$$

geschrieben.

Bei vielen Zersetzungen der fetten Säuren kommen diese Alkoholradicale wieder zum Vorschein; so liefert z. B. Essigsäure bei der Elektrolyse

$$\underset{\text{Methyl.}}{\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right\}}.$$

Durch Austritt eines Atoms H aus dem einatomigen Alkohol- oder Säureradical entsteht ein zweiatomiges Alkohol- oder Säureradical: Aus $\underset{\text{Aethyl.}}{\overset{\prime}{C_2H_5}}$ entsteht $\underset{\text{Aethylglycol.}}{\overset{\prime\prime}{C_2H_4}}$; aus $\underset{\text{Acetyl.}}{C_2\overset{\prime}{H}_3O}$ entsteht $\underset{\text{Radical der Glycolsäure.}}{C_2\overset{\prime\prime}{H}_2O}$.

Einsäurige Alkohole $\left.\begin{matrix}\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\Theta$.

§. 60.

	Formel und Gewicht eines Molecüls.	Schmelzpunkt.	Siedepunkt (berechnet).	Spec. Gewicht.	Spec. Gew. d. Dampfs (berechnet).	Spec. Volumen (berechnet).
Methylalkohol (Holzgeist)	$\left.\begin{matrix}\text{C}\text{H}_3\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\Theta$ 32		59° (60—66°,5 beobachtet)	0,8142 bei 0°	1, 11	40, 8
Aethylalkohol (Weingeist)	$\left.\begin{matrix}\text{C}_2\text{H}_5\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\Theta$ 46		78°	0, 8095 bei 0°	1, 59	62, 8
Propylalkohol	$\left.\begin{matrix}\text{C}_3\text{H}_7\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\Theta$ 60		97° (96° beobachtet)		2, 07	84, 8
Butylalkohol	$\left.\begin{matrix}\text{C}_4\text{H}_9\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\Theta$ 74		116° (109° beobachtet)	0, 8032 bei 18°,5	2, 56	106, 8
Amylalkohol (Fuselöl)	$\left.\begin{matrix}\text{C}_5\text{H}_{11}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\Theta$ 88	— 20°	135° (130°—134° beobachtet)	0, 8248 bei 0°	3, 04	128 ,8
Capronalkohol	$\left.\begin{matrix}\text{C}_6\text{H}_{13}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\Theta$ 102		154° (148°—154° beobachtet)	0, 833 bei 0°	3, 53	150, 8
Caprylalkohol	$\left.\begin{matrix}\text{C}_8\text{H}_{17}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\Theta$ 130		192° (178°—180° beobachtet)	0, 823 bei 17°	4, 50	194, 8
Cetylalkohol (Aethal)	$\left.\begin{matrix}\text{C}_{16}\text{H}_{33}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\Theta$ 242	49°—49°,5	344°		8, 38	370, 8
Cerylalkohol	$\left.\begin{matrix}\text{C}_{27}\text{H}_{55}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\Theta$ 396	79°				
Myricylalkohol	$\left.\begin{matrix}\text{C}_{30}\text{H}_{61}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\Theta$ 438	85°				

Die niederen Glieder dieser Reihe sind flüssig, die höheren fest bei gewöhnlicher Temperatur; die niederen Glieder — Holzgeist und Weingeist — sind mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar, das folgende — Propylalkohol — ist dieses nicht mehr, löst sich aber sehr leicht in Wasser, der Butylalkohol bedarf schon 10,5 Th. Wasser zur Lösung und die Alkohole mit höherem Kohlenstoffgehalt sind kaum oder gar nicht löslich in Wasser. — Mit Ausnahme der beiden kohlenstoffreichsten Alkohole sind alle ohne Zersetzung flüchtig, jene — Cerylalkohol und Myricylalkohol — destilliren nur zum Theil unverändert über.

Mehrere Alkohole finden sich als zusammengesetzte Aether in Thier- und Pflanzenstoffen, z. B. im Wallrath der Cetylalkohol, im Wachs der Cerylalkohol und Myricylalkohol, im Gaultheriaöl der Methylalkohol. — Bei der trocknen Destillation einiger Substanzen, z. B. Holz, tritt Methylalkohol, beim Erhitzen des Ricinusöls mit Kalihydrat Caprylalkohol auf. — Die Alkohole vom Weingeist bis zum Capron-

alkohol bilden sich bei der Gährung des Zuckers; in bei Weitem vorherrschender Menge entsteht der Weingeist, nächst diesem der Amylalkohol.

Die Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n}$ — $C_2 H_4$, Elayl, $C_3 H_6$, Propylen, u. s. w. — werden von concentrirter Schwefelsäure absorbirt und bei Destillation der Lösung nach dem Verdünnen mit Wasser gehen die Alkohole $C_n H_{2n+2} O$ über (Berthelot, Ann. 94, 78):

$$\underset{\text{Elayl.}}{C_2H_4} + H_2O = \underset{\text{Weingeist.}}{C_2H_6O}.$$

Werden dieselben Kohlenwasserstoffe mit den Wasserstoffsäuren anhaltend auf 100° erhitzt, so bilden sich die Chlorüre (Bromüre oder Jodüre) der Alkohole $C_n H_{2n+2} O$ (Berthelot, Ann. 104, 184):

$$\underset{\text{Propylen.}}{C_3H_6} + HCl = \underset{\text{Propylchlorür.}}{C_3H_7Cl}.$$

Aus den Alkoholen bilden sich bei der Oxydation Aldehyde — $C_n H_{2n} O$ —, und Säuren — $C_n H_{2n} O_2$. Die Oxydation wird bewirkt durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und Braunstein oder chromsaurem Kalium, mit Salpetersäure, durch schmelzendes Kalihydrat, durch Platinschwamm bei Gegenwart von Sauerstoff, durch Gährung bei Gegenwart von Sauerstoff (Essiggährung) u. s. w. Bei diesen Oxydationen bilden sich Säuren, die dieselbe Anzahl Kohlenstoffatome enthalten wie der Alkohol:

$$\underset{\text{Weingeist.}}{C_2H_6O} + 2\,O = \underset{\text{Essigsäure.}}{C_2H_4O_2} + H_2O.$$

Es lassen sich jedoch aus den Alkoholen auch Säuren darstellen, welche 1 At. C mehr enthalten als der Alkohol, und zwar durch Kochen des Alkoholcyanürs mit Kali:

$$\underset{\text{Aethylcyanür.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\CN\end{matrix}\right\}} + 2\,H_2O = \underset{\text{Propionsäure.}}{\left.\begin{matrix}C_3H_5O\\H\end{matrix}\right\}O} + NH_3.$$

Kalium und Natrium lösen sich unter Wasserstoffentwickelung in den Alkoholen und liefern Kalium- oder Natriumalkoholate, z. B. $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\K\end{matrix}\right\}O$, welche zum Theil krystallisiren.

Bei der Destillation der Alkohole mit concentrirter Schwefelsäure, Phosphorsäure, Chlorzink u. s. w. bilden sich entweder Aether $\left.\begin{matrix}C_n H_{2n+1}\\C_n H_{2n+1}\end{matrix}\right\}O$ oder Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n}$, letztere vorzüglich dann, wenn ein Ueberschuss jener Reagentien angewandt wird.

In Berührung mit sehr vielen Säuren verwandeln sich die Alkohole in zusammengesetzte Aether; gehören die Säuren zu den schwächeren, so wird die Reaction durch Gegenwart einer stärkern Säure (Schwefelsäure, Salzsäure) begünstigt: Schwefelsäure und Weingeist in der Kälte gemischt liefern den sauren Schwefelsäure-Aethyläther:

$$SH_2\Theta_4 + C_2H_6\Theta = S(C_2H_5)H\Theta_4 + H_2\Theta;$$
Schwefelsäure. Aethylschwefelsäure.

Essigsäure und Weingeist liefern bei der Destillation Essigäther:

$$C_2H_4\Theta_2 + C_2H_6\Theta = C_2H_3(C_2H_5)\Theta_2 + H_2\Theta.$$
Essigsäure. Essigsäure-Aethyläther.

Auch mit den Chlorüren und Anhydriden der Säuren bilden sich zusammengesetzte Aether:

$$C_2H_3\Theta, Cl + C_2H_6\Theta = C_2H_3(C_2H_5)\Theta_2 + HCl;$$
Acetylchlorür. Essigsäure-Aethyläther.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\C_2H_3\Theta\end{matrix}\right\}\Theta + C_2H_6\Theta = C_2H_3(C_2H_5)\Theta_2 + C_2H_4\Theta_2.$$
Essigsäureanhydrid. Essigsäure-Aethyläther. Essigsäure.

Die Wasserstoffsäuren und die Verbindungen des Phosphors mit Chlor, Brom und Jod erzeugen aus den Alkoholen Chlorüre, Bromüre und Jodüre:

$$HCl + C_2H_6\Theta = C_2H_5Cl + H_2\Theta;$$
Aethylchlorür.

$$PCl_3 + 3\,C_2H_6\Theta = 3\,C_2H_5Cl + PH_3\Theta_3.$$
Phosphorchlorür. Aethylchlorür. Phosphorige Säure.

Schwefelphosphor und die Alkohole zerlegen sich in Phosphorsäure und Schwefelverbindungen der Alkohole:

$$P_2S_5 + 5\,C_2H_6\Theta = P_2\Theta_5 + 5\,C_2H_6S.$$
Aethylsulfhydrat.

(Man vergl. auch §. 33.)

§. 61. **Methylalkohol, Holzgeist:** $\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}\Theta$. — Von Taylor zuerst wurde 1812 in den wässerigen Destillationsproducten des Holzes eine weingeistartige Flüssigkeit bemerkt, die aber erst 1835 von Dumas und Peligot (Ann. 15, 1) genauer charakterisirt und untersucht wurde.

Der Holzgeist wird bei trockner Destillation des Holzes gewonnen. — Der rohe Holzessig wird von dem Holztheer abgegossen und $^1/_{10}$ abdestillirt; man rectificirt dieses $^1/_{10}$ mehrere Mal über gelöschten Kalk, wobei man die wässerigen Theile zurücklässt, vermischt das Destillat mit etwas Schwefelsäure, um Ammoniak zu binden und Theer zu fällen, und wiederholt mit der abermals destillirten Flüssigkeit die Rectificationen über Kalk so oft, bis eine Probe des Destillats sich mit Wasser ohne Trübung mischen lässt; schliesslich entwässert man durch Destillation über gebranntem Kalk (Dumas und Peligot). Der so weit bearbeitete Holzgeist ist noch nicht rein, er enthält noch Aceton, Essigsäure-Methyläther u. s. w. Zur Entfernung derselben macht man Anwendung von der Eigenschaft des Holzgeistes, mit Chlorcalcium eine Verbindung einzugehen, die sich nicht bei 100°, wohl aber bei der Destillation mit

Wasser zersetzt: Man vermischt den Holzgeist mit geschmolzenem und gepulvertem Chlorcalcium, erhitzt dann so lange im Wasserbade, als noch Etwas übergeht, und unterwirft den Rückstand, nachdem Wasser zugesetzt und die Vorlage gewechselt ist, der Destillation; vollkommen wasserfrei wird der Holzgeist durch nochmalige Rectification über gebranntem Kalk (Kane, Ann. 19, 164).

Noch eine andere Methode, den Holzgeist vollständig zu reinigen, besteht darin, dass er zuerst durch Destillation mit Schwefelsäure und Oxalsäure in den krystallisirenden Oxalsäure-Methyläther übergeführt wird und dass man darauf die Krystalle dieses Aethers mit verdünnter Kalilauge zersetzt; das Destillat muss wieder über gebranntem Kalk entwässert werden (Wöhler, Ann. 81, 376). Oder man löst in rohem Holzgeist Benzoesäure, leitet Salzsäuregas hindurch und destillirt nach 2- bis 3stündiger Digestion. Aus dem über 100⁰ Siedenden wird mit Wasser Benzoesäure-Methyläther gefällt, den man mit wässeriger Natronlauge 2 bis 3 Stunden im Wasserbade erhitzt, dann den Methylalkohol abdestillirt und durch Rectification über gebranntem Kalk und Stehenlassen über entwässertem Blutlaugensalz vollkommen rein gewinnt (Carius, Ann. 110, 210).

Das flüchtige Oel von Gaultheria procumbens ist Methyl-Salicylsäure und liefert bei der Destillation mit Kalilauge wässerigen Holzgeist.

Der Holzgeist ist von Berthelot (Ann. 105, 241) künstlich aus Sumpfgas, $\mathrm{CH_4}$, hervorgebracht. Bei Behandlung desselben mit Chlor entsteht ausser anderen Producten Methylchlorür, $\mathrm{CH_3Cl}$, welches beim Erhitzen mit wässerigem Kali auf 100^0 Holzgeist und Chlorkalium bildet. Sumpfgas lässt sich aus den Elementen darstellen, es ist daher möglich auf diesem Wege auch Holzgeist aus den Elementen zu gewinnen.

Der Holzgeist ist ein wasserhelles, dünnflüssiges Liquidum, das eigenthümlich gewürzhaft und zugleich nach Weingeist riecht. Die Angaben über den Siedepunkt des Holzgeistes schwanken zwischen 60^0 und $66^0,5$; wegen des stossweisen Siedens, welches selbst durch hineingelegtes Platinblech nicht zu verhindern ist (§. 22), ist eine genaue Bestimmung des Siedepunkts sehr schwierig auszuführen. Er brennt mit kaum leuchtender Flamme.

Der Holzgeist mischt sich mit Wasser, Weingeist und Aether in jedem Verhältniss, er löst fette und flüchtige Oele, viele Harze, auch Salze wie Chlorcalcium, ferner Natronhydrat und Kalihydrat, fällt schwefelsaure Salze aus ihren Lösungen u. s. w. Im Allgemeinen zeigt er als Lösungsmittel die grösste Aehnlichkeit mit dem Weingeist und kann in den meisten Fällen für diesen angewandt werden.

Oxydirende Substanzen verwandeln den Holzgeist in Ameisensäure; der Aldehyd der Ameisensäure ist unter den Oxydationsproducten nicht nachgewiesen.

Erwärmt man sehr gelinde 2 Th. Braunstein mit 2 Th. Holzgeist, 3 Th. Schwefelsäure und 3 Th. Wasser und entfernt das Feuer, sobald das Aufbrausen beginnt, so geht ein Liquidum über, aus welchem eine bei etwa 40^0 siedende Flüssigkeit abgeschieden werden kann. Diese hat man Formal genannt (Kane, Ann. 19, 175; Dumas, Ann. 27, 135); sie scheint jedoch nichts Anderes als ein Gemenge von Ameisensäure-Methyläther $\mathrm{C_2H_4O_2}$ und Methylal $\mathrm{C_3H_8O_2}$ $\left[\begin{matrix}\mathrm{C''H_2} \\ \mathrm{CH_3} \\ \mathrm{CH_3}\end{matrix}\right\} \begin{matrix}\mathrm{O} \\ \\ \mathrm{O}\end{matrix}\Bigg]$ zu sein (Malaguti, Ann. 32, 55).

Concentrirte Schwefelsäure mischt sich unter starker Wärmeentwickelung mit dem Holzgeist und beim freiwilligen Verdunsten krystallisirt Methylschwefelsäure heraus; wird das Gemisch erwärmt, so entwickelt sich Methyläther, Schwefelsäure-Methyläther, Kohlensäure, schweflige Säure und der Rückstand verkohlt.

Mit Chlorkalk destillirt, liefert der Holzgeist Chloroform, auf Zusatz von Brom und Jod zur Lösung des Kalis in Holzgeist entstehen Bromoform und Jodoform.

Nach Cloez (Ann. 111, 178) wirkt Chlor auf ganz reinen Holzgeist im zerstreuten Licht sehr heftig ein und erzeugt Salzsäure und Parachloralid, C_2HCl_3O. Werden zu 1 Th. Holzgeist allmälig 10 bis 12 Th. Brom gefügt, so entstehen, ebenfalls unter heftiger Reaction, Bromwasserstoffsäure und Parabromalid, C_2HBr_3O.

Kalium und Natrium lösen sich vom Holzgeist unter Wasserstoffentwickelung, und es entstehen Verbindungen — CH_3KO, CH_3NaO —, die leicht in rhombischen Tafeln krystallisiren. Gepulverter wasserfreier Baryt wird vom Holzgeist unter Wärmeentwickelung gelöst und die filtrirte Flüssigkeit hinterlässt beim Verdunsten im Vacuum Krystalle von der Zusammensetzung $2\,CH_4O, Ba_2O$.

Chlorcalcium löst sich gleichfalls unter starker Wärmeentwickelung im Holzgeist, und beim Erkalten der syrupdicken Lösung schiessen sechsseitige Tafeln der Verbindung $CaCl, 2\,CH_4O$ an, die für sich erhitzt erst über 100°, mit Wasser versetzt schon unter 100° Holzgeist entwickeln.

§. 62. Aethylalkohol, Weingeist, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$. — Gegohrene, weingeisthaltige Getränke waren schon den Alten bekannt, aber erst nach Entdeckung vollkommener Destillirapparate bemerkte man, dass das Destillat des Weines brennbar sei, und im 13. Jahrhundert findet man zuerst den Weingeist (als Arzneimittel) in Anwendung.

Der Weingeist bildet sich durch Gährung aus dem Traubenzucker. Ehe Pasteur seine Versuche über Gährung anstellte (§. 63), glaubte man, dass er zerfiele nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Traubenzucker.}}{C_6H_{12}O_6} = 2\,CO_2 + \underset{\text{Weingeist.}}{2\,C_2H_6O}.$$

Durch Destillation wird aus der gegohrenen Flüssigkeit ein wässeriger Weingeist gewonnen, der durch wiederholte Destillationen, indem man nur das zuerst Uebergehende sammelt, von dem grössten Theil des Wassers, durch Destillation über wasserentziehenden Substanzen aber von den letzten 8 bis 10 Proc. desselben befreit wird.

Man wendet zur vollständigen Entwässerung gebrannten Kalk, Chlorcalcium, kohlensaures Kalium u. s. w. an, mit welchen man den Weingeist 24 Stunden stehen lässt und dann $^3/_4$ abdestillirt; enthält das Destillat noch Wasser, was man durch Bestimmung des specifischen Gewichts erfährt, so wird die Destillation über den genannten Substanzen wiederholt. Der Weingeist giebt sein Wasser auch ab, wenn man ihn neben gebranntem Kalk unter einer Glocke mehrere Tage stehen lässt; fast absolut (97procentig) kann man ihn durch Aufbewahren in einer Thierblase an einem warmen Orte gewinnen, da durch die Blase nur Wasser, kein Weingeist abdunstet.

Neuere Untersuchungen von Berthelot (Ann. de Chim. et de Phys. 1857; 50, 322) haben gelehrt, dass nicht nur der Traubenzucker mit der Hefe Weingeist bildet, sondern auch Mannit, Dulcit, Glycerin, Sorbin, Milchzucker und Rohrzucker, Stärke und Gummi in Berührung mit Wasser, Kreide und Käse bei einer Temperatur unter 50° Alkohol (wenn auch nur in geringer Menge, und ausserdem gewöhnlich Milchsäure und Buttersäure) liefern, und zwar ohne vorher in Traubenzucker verwandelt zu werden.

Mannit, Dulcit und Glycerin entwickeln neben Kohlensäure Wasserstoff, und die Zersetzung ist möglich nach den Formeln:

$$\underset{\text{Mannit.}}{C_6H_{14}O_6} = \underset{\text{Weingeist.}}{2\,C_2H_6O} + 2\,CO_2 + 2\,H;$$

$$\underset{\text{Glycerin.}}{C_3H_8O_3} = \underset{\text{Weingeist.}}{C_2H_6O} + CO_2 + 2\,H.$$

Weingeist bildet sich aus dem Elayl, C_2H_4, wenn man dieses von concentrirter Schwefelsäure absorbiren lässt und dann nach Zusatz von Wasser destillirt (Berthelot, Ann. 94, 78). Derselbe Kohlenwasserstoff scheint sich bei lange anhaltendem Erhitzen mit Bromwasserstoff auf 100° in Bromäthyl zu verwandeln (Berthelot, Ann. 104, 185).

Der wasserfreie oder absolute Weingeist ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die angenehm riecht, brennend schmeckt und giftig — mit Wasser verdünnt berauschend — wirkt. Das specifische Gewicht ist bei 0°: 0,8095, bei 14°: 0,7982 und der Siedepunkt 78° bei 760 Mm. Barometerstand. Durch die stärkste Kälte, welche man künstlich hervorbringen kann (— 100°), wird er dickflüssig, aber nicht fest. Er ist leicht entzündbar und brennt mit blauer, kaum leuchtender Flamme. Aus der Luft zieht er Feuchtigkeit an und mischt sich mit Wasser unter Wärmeentwickelung und Contraction; diese ist am stärksten beim Vermischen von 49,8 Vol. Wasser mit 53,7 Vol. Weingeist, wobei sich die 103,5 Vol. zu 100 Vol. contrahiren. Mit Aether, zusammengesetzten Aethern, vielen Säuren, Alkoholen, flüchtigen Oelen u. s. w. ist er in jedem Verhältniss mischbar; er löst Fette, viele Alkaloide, Harze u. s. w.; ferner Jod, Brom, geringe Mengen Schwefel und Phosphor, viele Salze und eine Menge andere Stoffe; nicht gelöst werden von ihm die kohlensauren und schwefelsauren Salze.

Von folgenden Gasen absorbiren 100 Vol. absoluten Weingeistes bei 0°: Wasserstoff = 7 Vol., Sauerstoff = 28 Vol., Stickstoff = 13 Vol., Stickoxydul = 417 Vol., Stickoxyd = 32 Vol., Kohlenoxyd = 20 Vol., Kohlensäure = 433 Vol., Sumpfgas = 52 Vol., Elayl = 359 Vol., Schwefelwasserstoff = 178 Vol., schweflige Säure = 32780 Vol. (Bunsen, Gasometrische Methoden S. 228 u. f.)

Wird der Alkohol in Dampfform durch ein rothglühendes Rohr geleitet, so zerlegt er sich in Kohle, Aldehyd, Naphtalin, Benzin, Phenylalkohol und andere Producte.

Alkohol, der durch Auflösung von etwas Kalium leitend gemacht ist, wird durch den galvanischen Strom zersetzt; am — Pol tritt Wasserstoff, am + Pol Aldehyd auf.

Durch oxydirende Stoffe wird der Weingeist in Aldehyd und Essigsäure übergeführt. Tropft man ihn auf Chromsäure, so tritt Entzündung ein; destillirt man ihn mit chromsaurem Kalium oder Braunstein und verdünnter Schwefelsäure, so gehen Aldehyd, Essigsäure, Essigäther, Ameisensäure und Acetal über; dieselben Producte treten auf, wenn Weingeist mit Platinschwarz (auch mit Nickeloxyd, Eisenoxyd, Zinnoxyd u. s. w.) und Sauerstoff in Berührung kommt; mit gewissen stickstoffhaltigen organischen Substanzen (Fermenten) und Luft in Berührung entstehen aus dem stark verdünnten Weingeist, je nach der Menge Sauerstoff, die hinzutreten kann, Aldehyd oder Essigsäure. — Beim Erwärmen mit Salpetersäure treten zahlreiche Producte auf: Salpetrigsäureäther, Aldehyd, Essigsäure und Ameisensäure, Essigsäureäther und Ameisensäureäther, Blausäure, Kohlensäure, Wasser, Stickoxydul und Stickoxyd. Lässt man Weingeist und Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur sich langsam mischen, so entstehen ausser Salpetrigsäureäther namentlich Oxalsäure, Glycolsäure, Glyoxylsäure, Glyoxal, Essigsäure und Ameisensäure (Debus, Ann. 100, 1; 102, 20).

Beim Vermischen des Weingeistes mit Königswasser tritt nach 10 bis 15 Minuten heftiges Kochen ein, wobei sich Aldehyd, Chloral, Chloroform, Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure und die Aether dieser drei Säuren, Salpeteräther, Acetal, Stickoxydul, Stickoxyd und verharzbare Substanzen bilden (Bonnet, Ann. 104, 357). — Wird einem Gemisch von starker Salpetersäure und Weingeist Kochsalz zugesetzt, so tritt nach einigen Minuten von selbst Sieden ein, und aus dem Destillat scheidet Wasser ein schweres, nach Chlorpikrin riechendes Oel ab (Kekulé, Ann. 101, 212).

Chlor wird mit Heftigkeit vom Weingeist absorbirt, so dass im Sonnenlicht Entflammung eintreten kann. Das Hauptproduct bei der Einwirkung auf absoluten Weingeist ist Trichloraldehyd (Chloral):

$$C_2H_6O + 2\,Cl = \underset{\text{Aldehyd.}}{C_2H_4O} + 2\,HCl;$$

$$C_2H_4O + 6\,Cl = \underset{\text{Trichloraldehyd.}}{C_2HCl_3O} + 3\,HCl;$$

ausserdem treten noch andere Producte auf, deren Bildung auf folgende Weise vor sich geht: Salzsäure bildet mit noch unzersetztem Weingeist Chloräthyl:

$$C_2H_6O + HCl = \underset{\text{Chloräthyl.}}{C_2H_5Cl} + H_2O,$$

das vom Chlor in Substitutionsproducte verwandelt wird, deren letztes C_2Cl_6 ist. Das bei der Reaction entstandene Wasser verwandelt in Gemeinschaft mit dem Chlor Aldehyd in Essigsäure:

$$\underset{\text{Aldehyd.}}{C_2H_4O} + H_2O + 2\,Cl = \underset{\text{Essigsäure.}}{C_2H_4O_2} + 2\,HCl,$$

welche mit einem Theil des Weingeistes Essigäther bildet; auch auf diesen wirkt das Chlor substituirend und führt ihn zuletzt in Perchloressigäther, $C_4Cl_8O_2$, über.

Beim Einleiten von Chlor in kalt gehaltenen 80procentigen Weingeist entsteht eine saure Flüssigkeit, aus der Chlorcalciumlösung ein Oel abscheidet; dieses besteht aus Substitutionsproducten des Acetals: Einfach gechlortes Acetal, $C_6H_{13}ClO_2$, zweifach gechlortes Acetal, $C_6H_{12}Cl_2O_2$, und dreifach gechlortes Acetal, $C_6H_{11}Cl_3O_2$. — Acetal selbst bildet sich bei Einwirkung des Chlors auf Weingeist aus diesem und dem zuerst entstehenden Aldehyd:

$$\underset{\text{Aldehyd.}}{C_2H_4O} + \underset{\text{Weingeist.}}{2\,C_2H_6O} = \underset{\text{Acetal.}}{C_6H_{14}O_2} + H_2O;$$

lässt man Chlor auf sehr verdünnten nicht abgekühlten Weingeist einwirken und destillirt, so gehen neben Acetal und einfach gechlortem Acetal Aldehyd, Ameisensäureäther und Essigsäureäther über (Lieben, Ann. 104, 114).

Weingeistige Kalilösung mit Chlor behandelt, oder Weingeist mit Chlorkalk destillirt liefert Chloroform.

Brom scheint sich dem Chlor ähnlich gegen Weingeist zu verhalten. Jod löst sich mit brauner Farbe und bildet beim Erwärmen Jodäthyl und Jodwasserstoffsäure. Brom und Jod mit weingeistiger Kalilösung zusammengebracht bilden Bromoform und Jodoform.

Beim Vermischen des Weingeistes mit concentrirter Schwefelsäure wird viel Wärme frei und es entsteht Aethylschwefelsäure. Unterwirft man das Gemisch von 9 Th. Schwefelsäure und 5 Th. Weingeist der Destillation, so gehen (bei 140°) Aether und Wasser über, erhitzt man das Gemisch von 4 Th. Schwefelsäure und 1 Th. Weingeist, so tritt kein Aether, sondern Elaylgas, C_2H_4, auf. Der absolute Weingeist bildet mit Schwefelsäureanhydrid Carbylsulfat ($C_2H_4S_2O_6$) und Wasser.

Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure erzeugen bei Destillation mit dem Weingeist Chlor-, Brom- und Jodäthyl, die auch beim Zusammentreffen des Weingeistes mit Chlor-, Brom- und Jodphosphor entstehen. Salzsäure mit einem grossen Ueberschuss an Weingeist längere Zeit auf 100°, oder 7 bis 8 Stunden auf 240° erhitzt, bildet Aether, Chloräthyl und Wasser; Brom- und Jodwasserstoffsäure verhalten sich ähnlich. Viele Metallchloride — Manganchlorür, Chlorkobalt, Chlorcadmium, Eisenchlorür u. s. w. —, ferner viele schwefelsaure Salze bilden beim Erhitzen mit Weingeist auf 240° im zugeschmolzenen Rohre Aether. (Vergl. Aether.) (Reynoso, Ann. 101, 100.)

Weingeist bildet in Berührung mit sehr vielen Säuren zusammengesetzte Aethyläther; häufig muss die Bildung durch Erwärmung oder Zusatz einer stärkern Säure — Schwefelsäure, Salzsäure — unterstützt werden.

Der Weingeist löst Kalihydrat und Natronhydrat; die Lösung bräunt sich an der Luft und enthält dann Essigsäure und eine harzige Substanz. — Kalium und Natrium werden unter Wasserstoffentwickelung und Bildung von Kaliumäthylat und Natriumäthylat gelöst. Das Kaliumäthylat, C_2H_5KO, setzt sich in grossen Krystallen ab, die eine Temperatur von 80° ohne Zersetzung ertragen und von Wasser in Weingeist und Kalihydrat zersetzt werden.

Kaliumamid löst sich in absolutem Weingeist unter Entwickelung von Ammoniak und Bildung von Kaliumäthylat.

Wasserfreier Baryt löst sich in absolutem Alkohol; die Lösung scheidet beim Kochen einen körnigen Niederschlag (wahrscheinlich $Ba_2\Theta, 2\,\text{Ȼ}_2H_6\Theta$) ab, der sich beim Erkalten wieder löst. (Berthelot, Ann. 98, 180.)

Mehrere Salze lösen sich in Weingeist und liefern krystallisirende, Weingeist enthaltende Verbindungen, die alle durch Wasser zersetzt werden. Solche Verbindungen sind: $NMg\Theta_3, 3\,\text{Ȼ}_2H_6\Theta$; $CaCl, 2\,\text{Ȼ}_2H_6\Theta$; $ZnCl, \text{Ȼ}_2H_6\Theta$.

In den Mischungen des Weingeistes mit Wasser — Spiritus, Branntwein — wird der Gehalt an wasserfreiem Weingeist aus dem specifischen Gewicht bestimmt. Da eine Contraction beim Mischen des Weingeistes mit Wasser stattfindet, wie schon vorhin bemerkt wurde, so ändert sich das specifische Gewicht nicht in dem Verhältniss, wie der Procentgehalt an Weingeist. Die folgende Tabelle zeigt, dass bei Aenderung des Gehaltes an Weingeist um 10 Volumprocent die Differenz der specifischen Gewichte bedeutend variirt:

Weingeistgehalt in Volumprocenten.	Specifisches Gewicht.	Differenz der specifischen Gewichte.
10	0,9857	
20	0,9751	106
30	0,9646	105
40	0,9510	136
50	0,9335	175
60	0,9126	209
70	0,8892	234
80	0,8631	261
90	0,8332	391

Will man daher das specifische Gewicht zur Bestimmung des Weingeistgehaltes benutzen, so ist noch eine Tabelle erforderlich, die den dem beobachteten specifischen Gewicht entsprechenden Weingeistgehalt angiebt. Um diese Tabelle entbehrlich zu machen, wendet man Aräometer an, deren Scala ein unmittelbares Ablesen der Weingeistprocente gestattet, Alkoholometer, entweder der Gewichtsprocente — Alkoholometer nach Richter — oder häufiger der Volumprocente — Alkoholometer nach Tralles. Sollen die Angaben des Alkoholometers genau sein, so muss noch die Temperatur des zu prüfenden Weingeistes berücksichtigt werden.

§. 63. Weinige Gährung. — Eine nicht zu concentrirte Zuckerlösung (1 Th. Zucker auf wenigstens 4 Th. Wasser) geräth bei einer Temperatur von 0° bis 35° in Gährung, wenn sie mit gewissen stickstoffhaltigen Stoffen — Fermenten — in unmittelbare Berührung kommt. — Es entstehen bei der Weingährung auch Bernsteinsäure (aber keine Milchsäure), Glycerin (3 Proc.) und Fette in geringer Menge. (Pasteur, Ann. 105, 264; 106, 338.)

Die stickstoffhaltigen organischen Verbindungen, welche die Gährung hervorrufen können, sind die sogenannten Proteinstoffe — Eiweiss,

Käse, Leim u. s. w.; besonders ist dazu befähigt die Hefe, eine eigenthümliche, bei der weinigen Gährung sich bildende Substanz.

Nach neueren, noch nicht abgeschlossenen Versuchen von Pasteur beobachtet man bei der Gährung die folgenden Erscheinungen:

Wird eine Zuckerlösung mit einem Ammoniumsalz und einigen Mineralsubstanzen (phosphorsauren Salzen oder der aus Hefe dargestellten Asche) vermischt und dann eine fast unwägbare Menge frischer Hefe zugefügt, so vermehrt sich die Hefe, indem gleichzeitig das zugesetzte Ammoniumsalz und der Zucker verschwinden und Weingeist und Kohlensäure auftreten. — Offenbar stammt der Stickstoff der Hefe in diesem Falle aus dem Ammoniak und der Kohlenstoff aus dem Zucker. — Lässt man eine der drei Substanzen fehlen, den Zucker, das Ammoniumsalz oder die Mineralsubstanz, so bildet sich die Hefe nicht. Lässt man nur die Hefe fehlen, die spurenweise zugesetzt wurde, so tritt allerdings Gährung ein, aber keine Weingährung, sondern vorzugsweise wird Milchsäure gebildet und die entstandene Hefe besitzt die Eigenschaften der Milchsäurehefe.

Bringt man den Zucker mit einem sehr grossen Ueberschuss von Hefe zusammen, so tritt stürmische Gährung ein und man gewinnt bei Weitem mehr Alkohol und Kohlensäure, als der Zucker zu liefern im Stande ist. Offenbar tritt hier zuerst eine Bildung der Hefezellen auf Kosten des Zuckers und der Proteinstoffe ein, und während die Hefezellen die verschiedenen Phasen ihrer Entwickelung durchlaufen, liefern sie Kohlensäure, Weingeist, Glycerin, Fette und Bernsteinsäure; nachdem aber aller Zucker verschwunden ist, fahren die noch nicht vollständig entwickelten Hefezellen fort zu wachsen und entnehmen den Kohlenstoff den schon abgestorbenen Hefezellen.

Nach diesen Beobachtungen kann der Stickstoff der Hefe Ammoniumsalzen entnommen werden; ersetzt man die Ammoniumsalze durch andere stickstoffhaltige organische Verbindungen, durch die Proteinstoffe, so liefern diese den Stickstoff. Der Kohlenstoff wird dem Zucker entnommen, kann aber, wie die Versuche mit einem grossen Ueberschuss von Hefe beweisen, von anderen Substanzen, z. B. abgestorbenen Hefezellen, geliefert werden. Weingeist, Kohlensäure, Glycerin, Fette und Bernsteinsäure endlich sind Substanzen, welche von der Hefe während ihres Wachsthums geliefert werden; sie entstehen nicht durch directes Zerfallen des Zuckers, sondern die Elemente des letztern müssen zuerst zu organisirten Körpern, zu Hefezellen, werden. — —

Die Hefe erscheint unter dem Mikroskop aus Zellen bestehend, die nach der Temperatur, bei welcher die Gährung verläuft, sowohl in ihrer Entwickelung, als auch in der Art, wie sie die Gährung in einer Zuckerlösung wiederum hervorbringen, Verschiedenheit zeigen. Man unterscheidet Oberhefe, die bei einer Temperatur von 18° bis 25°, und Unterhefe, die bei einer Temperatur von 0° bis 7° sich bildet. Die Hefe kann beobachtet werden, wenn man sie mit einem wässerigen Auszuge gekeimter Gerste (Malzauszug) vermischt und davon einen Tropfen zwischen zwei Glasplatten unter das Mikroskop bringt. —

Man bemerkt kleine Bläschen oder Zellen, die mit einer Flüssigkeit und Kernen gefüllt sind. Beobachtet man längere Zeit dieselbe Zelle der Oberhefe, die bei 18° bis 25° mit dem Malzauszuge in Berührung bleibt, so sieht man an der Wand einen kleinen Auswuchs entstehen, der bald die Grösse der Mutterzelle erreicht; an dieser neu entstandenen und an der Mutterzelle bilden sich dann wieder Auswüchse, die bis zur Grösse der Mutterzelle anwachsen u. s. f. Die Fortpflanzung der Oberhefe geschieht durch Knospenbildung. — Wird auf gleiche Weise die Unterhefe bei einer Temperatur zwischen 0° und 7° unter dem Mikroskop beobachtet, so bemerkt man nur isolirte Zellen, nie so zusammenhängende, wie bei der Oberhefe. Sie entstehen aus einem isolirten, in der Flüssigkeit schwimmenden Punkte, der allmälig zur Zelle anwächst. Vielleicht platzen die Zellen der Unterhefe und aus den kleinen in ihnen enthaltenen Kernen bilden sich die neuen Zellen.

Die Oberhefe wird in Unterhefe übergeführt, wenn man sie mit Zuckerlösung unter 7° gähren lässt; dagegen soll die Unterhefe nicht in Oberhefe verwandelt werden, wenn man sie zwischen 18° und 25° mit Zuckerlösung in Berührung lässt. Die durch Oberhefe veranlasste Gährung verläuft rasch und stürmisch, so dass die Hefe durch die Kohlensäureblasen an die Oberfläche gerissen wird; die Unterhefe bewirkt dagegen eine langsame Gährung und bleibt dabei am Boden des Gefässes liegen.

Die Fähigkeit der Hefe, Gährung zu erregen, wird durch die §. 56 angegebenen Mittel aufgehoben.

Bei der Gährung ist noch erforderlich, dass die Zuckerlösung in unmittelbare Berührung mit dem Fermente kommt, wie folgender Versuch beweist: Ein an beiden Enden offenes Glasrohr verschliesse man an dem einen Ende mit Papier, bringe Hefe hinein und tauche es in ein Glas mit Zuckerlösung; von dieser Zuckerlösung wird ein Theil durch das Papier zur Hefe treten und in dem Glasrohre lebhafte Gährung beginnen, während in der das Glasrohr umgebenden Zuckerlösung keine Kohlensäureentwickelung stattfindet.

Man hat aus dem Verhalten der Weintrauben, die im unverletzten Zustande nicht in Gährung gerathen und deren bei Luftabschluss ausgepresster Saft gleichfalls unverändert bleibt, aber in geistige Gährung übergeht, sowie nur eine Luftblase zugelassen wird, geschlossen, dass wenigstens zur Einleitung der Gährung atmosphärische Luft oder Sauerstoff nothwendig seien. Andere Beobachter sahen aber auch bei Luftabschluss oder in Wasserstoffgas die geistige Gährung beginnen; in diesem Falle entsteht jedoch keine Hefe, die bei der Gährung bei Luftzutritt sich immer bildet.

Die Stoffe ausser Zucker, welche bei der Gährung Alkohol liefern, sind: Mannit, Glycerin, Dulcit, Sorbin, Gummi und Stärke. Dieses Resultat wird aber unter anderen Umständen erreicht, wie beim Traubenzucker. Die wässerige Lösung genannter Stoffe liefert in Berührung mit Proteinstoffen und Kreide bei einer Temperatur unter 50° Weingeist und Kohlensäure, zuweilen auch Wasserstoff, Milchsäure, Butter-

säure und Essigsäure (§. 62); die Gährung ist erst in einigen Wochen oder gar Monaten vollendet. — Das Ferment verliert bei dieser Gährung seinen Stickstoff fast vollständig in Gasform; Hefe wird nur dann gebildet, wenn die Luft Zutritt hat, nicht bei Abhaltung derselben, wodurch die Gährung selbst weder verhindert, noch verlangsamt wird. (Berthelot.)

Gährungstheorieen. — Da die Zersetzung durch Gährung von den übrigen chemischen Metamorphosen wesentlich verschieden schien — denn z. B. bei der Gährung des Zuckers glaubte man, dass Hefe und Zucker keine Verbindung mit einander eingehen, dass beide neben einander sich zersetzen, und auch die entstandenen Zersetzungsproducte keine Affinität zu einander besitzen —, so konnte nicht fehlen, dass verschiedene Theorieen zur Erklärung dieser Metamorphose aufgestellt wurden.

Mitscherlich erklärte die Gährung als eine Contactwirkung. Nach ihm soll die Oberfläche gewisser Stoffe die Eigenschaft besitzen, das Entstehen oder Zerfallen von Verbindungen zu veranlassen, ohne dass diese Stoffe selbst in die Verbindung eintreten oder an der Zersetzung Theil nehmen. So wird Stärke durch Kochen mit Schwefelsäure in Traubenzucker verwandelt, während die Schwefelsäure selbst unverändert bleibt; Platin verwandelt Weingeist bei Luftzutritt in Essigsäure, und um so rascher, je poröser das Platin ist, je mehr Fläche also in Berührung mit dem Weingeist kommt. Beim Zerfallen des Zuckers in Kohlensäure und Weingeist wirkt die Hefe als Contactsubstanz. — Die Bildung und Zersetzung der Verbindungen im Pflanzen- und Thierorganismus soll vorzüglich durch Contactsubstanzen bewirkt werden und die Lehre vom Contact soll die Grundlage für die organische Chemie sein.

Berzelius nahm die Lehre vom Contact an, nur legte er statt der Oberflächenwirkung Mitscherlich's den Körpern eine eigenthümliche Kraft bei, die er katalytische Kraft nannte. Sie soll darin bestehen, dass Körper durch ihre blosse Gegenwart und nicht durch ihre Verwandtschaftskraft die in anderen Körpern schlummernde Verwandtschaft zu erwecken vermögen, so dass sich die Elemente in letzteren anders gruppiren; Hefe soll durch Katalyse auf den Zucker wirken.

Gegen diese Ansichten von Mitscherlich und Berzelius ist anzuführen, dass sie keineswegs eine Erklärung der Gährung und anderer Processe geben; denn dadurch, dass sie als Wirkungen einer neuen Kraft, der katalytischen Kraft oder des Contacts, hingestellt werden, von deren Eigenthümlichkeiten uns Nichts bekannt ist, haben wir nur einen Namen statt der Erklärung erhalten.

Für die Weingährung speciell stellte Schwann die Ansicht auf, dass in der Atmosphäre die Keime mikroskopischer Pflanzen und Thiere verbreitet sind, die auf einem günstigen Boden, d. i. in stickstoffhaltigen Materien, sich zu Pilzen — wozu er die Hefe rechnet — und Infusorien entwickeln, und diese sollen dann die Erzeugung des Alkohols und der Kohlensäure veranlassen.

Liebig erklärt auf folgende Weise Gährung, Fäulniss und Verwesung: Die stickstoffhaltigen Stoffe, die als Fermente benutzt werden, erleiden äusserst leicht Zersetzungen; schon der Sauerstoff der Luft bringt eine Aenderung der Mischungsverhältnisse hervor, und die Bewegung, welche durch Umlagerung der Molecüle hervorgerufen wird, pflanzt sich auf daneben liegende Molecüle fort. Ist nun das Ferment mit gährungsfähigen Körpern, z. B. Zucker, in Berührung, so wird auch den Molecülen dieses Körpers die Bewegung mitgetheilt und bewirkt beim Zucker Zerfallen in Weingeist und Kohlensäure.

Auf die Erscheinung, dass die in Bewegung befindlichen Molecüle diese Bewegung daneben liegenden Molecülen mittheilen, stossen wir in der anorganischen und organischen Chemie sehr häufig: Platin ist in Salpetersäure unlöslich, eine Legirung von Platin und Silber wird aber von dieser Säure gelöst; die Metamorphose des Silbers überträgt sich auf das Platin. — Zinn zerlegt die Salpetersäure leicht, das Wasser schwierig; wird aber Zinn in verdünnter Salpeter-

säure gelöst, so findet gleichzeitig Wasserzersetzung Statt und die Lösung enthält Ammoniak. — Um die Metamorphose eines Körpers zu veranlassen, ist häufig nicht einmal nöthig, dass er mit einem in Zersetzung befindlichen Körper in Berührung ist, es genügt oft schon eine Temperaturveränderung oder der mechanische Stoss; z. B. Oxyde des Chlors explodiren durch geringe Temperaturerhöhung, Chlorstickstoff schon bei Berührung mit anderen Körpern. Diese Verbindungen bestehen nur durch die Trägheit; jede Bewegung reicht hin, die Anziehung der Bestandtheile aufzuheben. Auch das Wasserstoffsuperoxyd gehört hierher; es zerlegt sich nicht nur allmälig von selbst, sondern augenblicklich, wenn es mit gewissen anderen Körpern — Silber, Platin — in Berührung kommt; besonders auffallend ist der Umstand, dass Silberoxyd, Bleisuperoxyd, Mangansuperoxyd nicht nur das Zerfallen des Wasserstoffsuperoxyds in Wasser und Sauerstoff bewirken, sondern selbst dabei allen oder einen Theil ihres Sauerstoffs verlieren. Offenbar pflanzt sich die Bewegung der Wasserstoffsuperoxydatome auf die Atome der Metalloxyde fort. — Welchen Einfluss der mechanische Stoss oft auf die Aeusserung gewisser Kräfte hat, zeigen noch folgende Beispiele: In einigen Salzlösungen zeigt sich die Cohäsion nicht eher, als bis sie bewegt werden; ein einziges Sandkorn reicht oft hin, das vollständige Erstarren einer übersättigten Salzlösung zu veranlassen; Wasser kann in der Ruhe weit unter 0° abgekühlt werden, erstarrt dann aber bei der geringsten Erschütterung zu Eis.

§. 64. Propylalkohol, $\left.\begin{matrix}C_3H_7\\H\end{matrix}\right\}O$. — Dieser noch wenig untersuchte Alkohol findet sich unter den Gährungsproducten der Weintrestern und wird von den übrigen Alkoholen — Weingeist, Butylalkohol, Amylalkohol und Capronalkohol — durch fractionirte Destillation, wobei man den constant bei 96° bis 97° siedenden Theil für sich auffängt, geschieden. (Chancel 1853. Ann. 87, 127.) Derselbe Alkohol entsteht aus Propylen, C_3H_6, wenn man das Gas von concentrirter Schwefelsäure absorbiren lässt und dann nach Zusatz von Wasser destillirt (Berthelot, Ann. 94, 78); die Chlorüre, Bromüre und Jodüre bilden sich bei anhaltendem Erhitzen des Propylens mit Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure auf 100°. (Berthelot, Ann. 104, 184.) — Der Propylalkohol ist eine angenehm nach Früchten riechende Flüssigkeit, leichter als Wasser und nicht in jedem Verhältniss darin löslich.

Butylalkohol, $\left.\begin{matrix}C_4H_9\\H\end{matrix}\right\}O$. — Er bildet sich bei der Gährung der Runkelrübenmelasse und wird aus dem Fuselöl dargestellt, welches bei der Rectification des daraus gewonnenen Weingeistes zurückbleibt. — Wurtz, der diesen Alkohol 1852 entdeckte, beschreibt seine Abscheidung folgendermassen (Ann. 93, 107): Man sammelt bei der Destillation des Fuselöls das zwischen 80° und 105°, 105° und 115°, 115° und 128° Uebergehende besonders auf, schüttelt das zwischen 80° und 105° Siedende mit Wasser und vereinigt die sich abscheidende ölige Flüssigkeit mit der zweiten Portion, zu welcher auch noch der Theil der letztern gefügt wird, der bei wiederholter Rectification unter 115° übergeht. Alles zwischen 105° und 115° Siedende wird 48 Stunden mit Aetzkali gekocht, um zusammengesetzte Aether zu zerstören, dann abdestillirt, mit Aetzkalk entwässert und das bei wiederholten Rectificationen zwischen 108° und 110° Uebergehende für sich aufgefangen.

Der Butylalkohol ist ein farbloses Liquidum, dünnflüssiger als Amylalkohol, diesem ähnlich, aber mehr weinartig riechend; der beobachtete Siedepunkt ist 109°. Er brennt mit leuchtender Flamme und löst sich

bei 18⁰ in dem 10,5fachen Gewicht Wasser, woraus er durch leicht lösliche Salze wieder abgeschieden wird.

Auf 250⁰ erhitzter Natronkalk verwandelt den Butylalkohol unter Wasserstoffentwickelung in Buttersäure. Wird er langsam mit concentrirter Schwefelsäure gemischt, so entsteht Butylschwefelsäure; bei raschem Erhitzen entwickelt sich schweflige Säure und eine Oelschicht scheidet sich ab, die aus dem Butylen, C_4H_8, polymeren Kohlenwasserstoffen besteht; mit überschüssiger Schwefelsäure erwärmt treten schweflige Säure, Kohlensäure und namentlich Butylen auf; derselbe Kohlenwasserstoff und Butylwasserstoff, C_4H_{10}, werden auch beim Erhitzen des Butylalkohols mit Chlorzink gewonnen. — Der Butylalkohol löst Chlorcalcium und bildet damit eine krystallisirende Verbindung; mit Kalium entsteht unter Wasserstoffentwickelung Kaliumbutylat, $\left.\begin{matrix}C_4H_9\\K\end{matrix}\right\}O$.

Amylalkohol, $\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\H\end{matrix}\right\}O$. Er war schon 1785 Scheele bekannt, wurde zuerst von Pelletan, dann von Dumas (Ann. 13, 80), der seine Zusammensetzung feststellte, von Dumas und Stass (Ann. 35, 143), von Cahours (Ann. 30, 288; 37, 164) und von Balard (Ann. 42, 311) näher untersucht. Bei der Gährung der Branntweinmaische, des Rübensyrups u. s. w. bildet sich dieser Alkohol nächst dem Weingeist in grösster Menge und wird noch unrein unter dem Namen Fuselöl in den Handel gebracht. Destillirt man die gegohrene Masse, so geht zuerst wässeriger, fuselhaltiger Weingeist über, zuletzt, wenn fast aller Weingeist abdestillirt ist, erscheinen mit dem Wasser Oeltropfen, die das rohe Fuselöl ausmachen; durch mehrmalige Destillation mit eingesenktem Thermometer entfernt man Wasser, Weingeist, (Propylalkohol und Butylalkohol) und sammelt die bei 132⁰ bis 134⁰ siedende Flüssigkeit, welche reines Fuselöl ist, für sich. Bei 132⁰ siedet der bei Weitem grösste Theil des Fuselöls, der dann noch in der Retorte bleibende Rückstand besteht aus zusammengesetzten Aethern des Amylalkohols, vorzüglich der Caprinsäure, und kann durch Kochen mit Kalilauge in Amylalkohol und Kaliumsalze dieser Säure zerlegt werden.

Der Amylalkohol ist ein farbloses, leicht bewegliches Oel, von widerlichem Geruch und brennendem Geschmack, dessen Dampf zum Husten reizt; die beobachteten Siedepunkte liegen zwischen 130⁰,4 und 134⁰; er löst sich wenig in Wasser, in Alkohol, Aether und den flüchtigen Oelen in allen Verhältnissen.

Der gewöhnliche Amylalkohol ist ein Gemenge von optisch unwirksamem und das polarisirte Licht nach links ablenkendem Amylalkohol, die man durch Ueberführung des Gemenges in amylschwefelsaures Barium und wiederholte Krystallisation dieses Salzes trennen kann; das Bariumsalz des optisch unwirksamen Amylalkohols ist 2½mal löslicher, als das des optisch wirksamen. Die Derivate, welche noch das Radical C_5H_{11} enthalten, zeigen denselben Unterschied im Verhalten gegen das polarisirte Licht, wie die Alkohole selbst, in den übrigen Eigenschaften aber die grösste Aehnlichkeit (Pasteur, Ann. 96, 255).

Der Amylalkohol liefert bei der Oxydation Valeraldehyd oder Valeriansäure; beim Vermischen mit concentrirter Schwefelsäure bildet sich Amylschwefelsäure und unterwirft man das Gemisch der Destillation, so treten schweflige Säure, Amyläther, Amylen und Kohlenwasserstoffe auf; Chlorzink erzeugt bei der Destillation Amylen, C_5H_{10}, und polymere

Kohlenwasserstoffe. Chlor zersetzt ihn mit Heftigkeit. Mit Kalium bildet er unter Wasserstoffentwickelung Kaliumamylat, $\left.\begin{matrix}Ꞓ_5 H_{11}\\ K\end{matrix}\right\}\Theta$.

Capronalkohol, $\left.\begin{matrix}Ꞓ_6 H_{13}\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$, findet sich in dem Fuselöl aus den Weintrestern und ist ein farbloses, im Wasser unlösliches Liquidum, das zwischen 148⁰ und 154⁰ siedet, von schmelzendem Kalihydrat in Capronsäure verwandelt wird und mit Schwefelsäure die Capronschwefelsäure bildet (Faget 1853. Ann. 88, 325).

Oenanthylalkohol, $\left.\begin{matrix}Ꞓ_7 H_{15}\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$, soll nach einigen Chemikern (Railton, Wills, Städler) bei der Destillation des Ricinusöls (1 Th.) mit Kali- oder Natronhydrat ($^1/_2$ Th.) entstehen, wahrscheinlich ist dieser Alkohol aber

Caprylalkohol, $\left.\begin{matrix}Ꞓ_8 H_{17}\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$, es sei denn, dass verschiedene Arten Ricinusöls vorkämen, von welchen das eine Oenanthylalkohol, das andere Caprylalkohol lieferte. Zugleich mit dem Caprylalkohol tritt Methyl-Oenanthol auf, welches man durch Schütteln mit sauren schwefligsauren Alkalien oder wiederholte Destillationen entfernt. (Bouis 1851. Ann. 80, 303; 92, 395. Moschnin, Ann. 87, 111. Cahours, Ann. 92, 399. Squire, Ann. 92, 400. Städler, J. f. prakt. Ch. 72, 241. Dachauer, Ann. 106, 269).

Der Caprylalkohol ist eine farblose, angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit, löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Essigsäure, bringt auf Papier einen Fettflecken hervor und siedet bei 178⁰. Die Producte der Oxydation sind beim Caprylalkohol noch nicht genau studirt, aber wohl mit Gewissheit kann man annehmen, dass Caprylaldehyd und Caprylsäure sich bilden werden; es sind nur die Producte der weitergehenden Oxydation beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure beobachtet, nämlich Buttersäure, Pimelinsäure, Lipinsäure und Bernsteinsäure. Concentrirte Schwefelsäure vereinigt sich mit dem Caprylalkohol zu Caprylschwefelsäure, erhitzt man die Mischung oder den Alkohol mit Chlorzink, so tritt Caprylen, $Ꞓ_8 H_{16}$, auf.

Im Wallrath hat Heintz (Ann. 92, 299) mehrere Alkohole nachgewiesen, Lethal, $Ꞓ_{12} H_{26} \Theta$, Methal, $Ꞓ_{14} H_{30} \Theta$, Cetylalkohol, $Ꞓ_{16} H_{34} \Theta$, Stethal, $Ꞓ_{18} H_{38} \Theta$; alle, ausser dem Cetylalkohol, kennt man noch nicht in reinem Zustande und schliesst auf ihr Vorhandensein nur daraus, dass die im Alkohol löslicheren Theile des Cetylalkohols beim Erhitzen mit Natronkalk auf 280⁰ unter Wasserstoffentwickelung ein Gemenge von Stearinsäure, Palmitinsäure, Myristinsäure und Laurinsäure liefern.

Cetylalkohol (Aethal), $\left.\begin{matrix}Ꞓ_{16} H_{33}\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$, wurde von Chevreul 1823 entdeckt und besonders von Dumas und Peligot, Heintz (Ann. 84, 305; 92, 299) und Fridau (Ann. 83, 1) untersucht. Er wird

aus dem Wallrath — Palmitinsäure-Cetyläther — auf folgende Weise abgeschieden: Man kocht den Wallrath mit weingeistiger Kalilösung, bis Alles klar gelöst ist und versetzt die noch heisse Lösung mit einer heiss bereiteten Chlorbariumlösung, wodurch ein starker aus Cetylalkohol und palmitinsaurem Barium bestehender Niederschlag entsteht; derselbe wird mehrere Mal mit kochendem Weingeist ausgezogen, welcher nur den Cetylalkohol aufnimmt und ihn beim Verdunsten noch unrein zurücklässt; durch Krystallisation aus Aether wird er vollständig gereinigt.

Der Cetylalkohol ist eine weisse krystallinische Masse, ohne Geruch und Geschmack, schmilzt auf Wasser schon bei 50° und das Thermometer steigt beim Erstarren auf 51°,5; für sich geschmolzen erstarrt er wieder bei 49° bis 49°,5. Der Cetylalkohol ist unzersetzt destillirbar und verflüchtigt sich auch mit den Wasserdämpfen; er ist nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich. — Er wird beim Erhitzen mit Natronkalk in Palmitinsäure verwandelt, bildet mit concentrirter Schwefelsäure die Cetylschwefelsäure und entwickelt beim Erwärmen mit Natrium oder Kalium Wasserstoff unter Bildung von Natriumcetylat oder Kaliumcetylat; letztere sind graue, feste, bei 110° flüssige Massen, die nicht von kochendem Wasser, aber von Salzsäure in Chlornatrium und Cetylalkohol zersetzt werden.

Zwei feste Alkohole kommen in Form zusammengesetzter Aether im chinesischen Wachs und im Bienenwachs vor. Das chinesische Wachs, welches einige Bäume in China nach dem Stich einer Coccusart ausschwitzen, ist Cerotinsäure-Ceryläther, aus welchem man den Cerylalkohol genau so, wie den Cetylalkohol aus dem Wallrath darstellt. Der Cerylalkohol, $\left.\begin{matrix}C_{27}H_{55}\\H\end{matrix}\right\}O$ (Brodie 1848. Ann. 67, 201), ist eine wachsartige, bei 79° schmelzende und in hoher Temperatur theilweise ohne Zersetzung destillirende Masse, die mit Natronkalk erhitzt Cerotinsäure liefert. — Der im Alkohol lösliche Theil des Bienenwachses ist Palmitinsäure-Myricyläther; behandelt man diesen wie den Wallrath oder das chinesische Wachs, so erhält man den Myricylalkohol, $\left.\begin{matrix}C_{30}H_{61}\\H\end{matrix}\right\}O$, (Brodie 1848. Ann. 71, 144), der eine krystallinische, bei 85° schmelzende Masse ist, bei der Destillation zum Theil unzersetzt übergeht und beim Erhitzen mit Natronkalk unter Wasserstoffentwickelung Melissinsäure liefert.

Aether, $\left.\begin{matrix}C_n H_{2n+1}\\C_n H_{2n+1}\end{matrix}\right\}O$.

§. 65.

	Formel und Gewicht eines Molecüls.	Schmelz-punkt.	Siedepunkt.	Spec. Gewicht	Spec. Gew. d. Dampfes (berechnet).	Spec. Volumen (ber.).
Methyläther	$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}O$ 46		— 21°		1,59	62,8
Methyl-Aethyläther . .	$\left.\begin{matrix}C H_3\\C_2 H_5\end{matrix}\right\}O$ 60		+ 11°		2,07	84,8
Aethyläther	$\left.\begin{matrix}C_2 H_5\\C_2 H_5\end{matrix}\right\}O$ 74		34°	0,7366 bei 0°	2,56	106,8
Methyl-Amyläther . . .	$\left.\begin{matrix}C H_3\\C_5 H_{11}\end{matrix}\right\}O$ 102		92°		3,53	150,8
Aethyl-Butyläther . . .	$\left.\begin{matrix}C_2 H_5\\C_4 H_9\end{matrix}\right\}O$ 102	— 31°	78°—80°	0,7507	3,53	150,8
Aethyl-Amyläther . . .	$\left.\begin{matrix}C_2 H_5\\C_5 H_{11}\end{matrix}\right\}O$ 116		112°		4,02	172,8
Butyläther	$\left.\begin{matrix}C_4 H_9\\C_4 H_9\end{matrix}\right\}O$ 130		100°—104°		4,50	194,8
Amyläther	$\left.\begin{matrix}C_5 H_{11}\\C_5 H_{11}\end{matrix}\right\}O$ 158		176°		5,47	238,8
Aethyl-Cetyläther . . .	$\left.\begin{matrix}C_2 H_5\\C_{16} H_{33}\end{matrix}\right\}O$ 270	+ 20°				
Amyl-Cetyläther	$\left.\begin{matrix}C_5 H_{11}\\C_{16} H_{33}\end{matrix}\right\}O$ 312	+ 30°				
Cetyläther	$\left.\begin{matrix}C_{16} H_{33}\\C_{16} H_{33}\end{matrix}\right\}O$ 466	+ 55°	300°			

Die der Zusammensetzungsdifferenz CH_2 entsprechende Siedepunktsdifferenz ist bei diesen Aethern grösser als 19°, sie ergiebt sich bei Vergleichung des Methyläthers und Aethyläthers zu 27°,5, des Aethyläthers und Aethyl-Amyläthers zu 26°, des Aethyläthers und Amyläthers zu 24°.

Die meisten Aether sind bei 0° flüssig, nur der Methyläther ist bei dieser Temperatur gasförmig und die drei Cetyläther sind fest. Die Löslichkeit in Wasser scheint um so geringer zu sein, je grösser das Moleculargewicht. Alle sind unzersetzt flüchtig, doch dürfen von den Cetyläthern nur geringe Quantitäten zu diesem Versuch genommen werden.

Zur Darstellung der Aether benutzt man verschiedene Methoden:

Wird in einem Alkohol Natrium oder Kalium gelöst und die Lösung mit einem Alkoholjodür vermischt, so entstehen ein Aether und Natrium- oder Kaliumjodür; dasselbe Resultat wird beim Lösen von Kalihydrat oder Natronhydrat im Alkohol und Vermischen der Lösung mit dem Alkoholjodür erreicht:

$$\underset{\text{Natriumäthylat.}}{\left.\begin{matrix}C_2 H_5\\Na\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Aethyljodür.}}{\left.\begin{matrix}C_2 H_5\\J\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Aethyläther.}}{\left.\begin{matrix}C_2 H_5\\C_2 H_5\end{matrix}\right\}O} + KJ;$$

$$\left.\begin{matrix}\overline{C}_5 H_{11}\\ Na\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}\overline{C}_2 H_5\\ J\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}\overline{C}_5 H_{11}\\ \overline{C}_2 H_5\end{matrix}\right\}\Theta + KJ.$$

Natriumamylat. Aethyl-jodür. Amyl-Aethyl-äther.

Trocknes Silberoxyd mit den Alkoholjodüren zusammengebracht erzeugt Aether:

$$2\left.\begin{matrix}\overline{C}_2 H_5\\ J\end{matrix}\right\} + Ag_2\Theta = \left.\begin{matrix}\overline{C}_2 H_5\\ \overline{C}_2 H_5\end{matrix}\right\}\Theta + 2\,AgJ.$$

Aethyljodür. Aethyläther.

Concentrirte Schwefelsäure liefert bei der Destillation mit Alkoholen Aether; es entsteht nur ein Aether, wenn die Schwefelsäure mit einem Alkohol, dagegen bilden sich drei Aether, wenn sie mit dem Gemisch zweier Alkohole destillirt wird. — Beim Mischen des Alkohols mit der Schwefelsäure bilden sich Wasser und Aetherschwefelsäure:

$$1.\quad \left.\begin{matrix}\overline{S}\Theta_2\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 + \left.\begin{matrix}\overline{C}_2 H_5\\ H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}\overline{S}\Theta_2\\ (\overline{C}_2 H_5)H\end{matrix}\right\}\Theta_2 + H_2\Theta;$$

Schwefelsäure. Weingeist. Aethylschwefelsäure.

die Aetherschwefelsäure zersetzt sich in höherer Temperatur mit noch einem Molecül Weingeist in Aether und Schwefelsäure:

$$2.\quad \left.\begin{matrix}\overline{S}\Theta_2\\ (\overline{C}_2 H_5)H\end{matrix}\right\}\Theta_2 + \left.\begin{matrix}\overline{C}_2 H_5\\ H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}\overline{C}_2 H_5\\ \overline{C}_2 H_5\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}\overline{S}\Theta_2\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2.$$

Aethylschwefelsäure. Weingeist. Aether. Schwefelsäure.

Wird die Schwefelsäure mit dem Gemisch zweier Alkohole, z. B. Weingeist und Amylalkohol, erhitzt, so bilden sich zwei Aether nach den eben angeführten Gleichungen, nämlich Aethyläther $\left.\begin{matrix}\overline{C}_2 H_5\\ \overline{C}_2 H_5\end{matrix}\right\}\Theta$ und Amyläther $\left.\begin{matrix}\overline{C}_5 H_{11}\\ \overline{C}_5 H_{11}\end{matrix}\right\}\Theta$; ausserdem entsteht aber noch ein dritter Aether mit zwei verschiedenen Alkoholradicalen (Doppeläther), indem sich die Aethylschwefelsäure mit dem Amylalkohol und die Amylschwefelsäure mit dem Aethylalkohol auf die in Gleichung 2 angeführte Art umsetzt, also:

$$\left.\begin{matrix}\overline{S}\Theta_2\\ (\overline{C}_2 H_5)H\end{matrix}\right\}\Theta_2 + \left.\begin{matrix}\overline{C}_5 H_{11}\\ H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}\overline{C}_5 H_{11}\\ \overline{C}_2 H_5\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}\overline{S}\Theta_2\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2;$$

Aethylschwefelsäure. Amylalkohol. Aethyl-Amyläther.

$$\left.\begin{matrix}\overline{S}\Theta_2\\ (\overline{C}_5 H_{11})H\end{matrix}\right\}\Theta_2 + \left.\begin{matrix}\overline{C}_2 H_5\\ H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}\overline{C}_5 H_{11}\\ \overline{C}_2 H_5\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}\overline{S}\Theta_2\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2.$$

Amylschwefelsäure. Weingeist. Aethyl-Amyläther.

Wasserstoffsäuren mit Alkohol in zugeschmolzenen Röhren auf 200° erhitzt bilden Aether; auch hier sind zwei auf einander folgende Zersetzungen zu bemerken:

$$1.\quad \left.\begin{matrix}\overline{C}_2 H_5\\ H\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}H\\ Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}\overline{C}_2 H_5\\ Cl\end{matrix}\right\} + H_2\Theta;$$

Weingeist. Salzsäure. Aethylchlorür.

$$2.\quad \left.\begin{matrix}\text{Ȼ}_2H_5\\H\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}\text{Ȼ}_2H_5\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}\text{Ȼ}_2H_5\\\text{Ȼ}_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}.$$

Weingeist. Aethylchlorür. Aether.

Erhitzt man Aethylchlorür oder Aethyljodür mit Weingeist auf 200°, so bildet sich Aether nach der Gleichung 2.

Viele Salze bewirken in höherer Temperatur (240°) die Umwandlung des Alkohols in Aether, z. B. Manganchlorür, Chlorkobalt, Chlornickel, Chlorzink, Zinnchlorür, schwefelsaures Zink, Eisenvitriol u. s. w. Bei diesen Metamorphosen bilden sich ein basisches Salz und Aethylchlorür oder Aethylschwefelsäure, welche letztere mit dem Weingeist sich wieder umsetzen in freie Salzsäure oder Schwefelsäure (Gleichung 2). Oeffnet man das Rohr, in welchem der Versuch ausgeführt wurde, nach dem Erkalten, so enthält es nicht basische Salze, sondern die ursprünglich angewandten neutralen Salze, weil in niedriger Temperatur die Vereinigung des basischen Salzes mit der freien Säure wieder erfolgt. (Reynoso, Ann. 101, 100.)

Wir haben hier angenommen, dass der Aether immer durch wechselseitige Zersetzung entsteht, dass in einem Molecül des Aethers immer zwei Atome des Alkoholradicals enthalten sind und das Verhältniss des Aethers zum Alkohol dasselbe wie das des Anhydrids einer einbasischen Säure zur einbasischen Säure selbst ist; leitet sich der Alkohol vom Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ ab, in welchem 1 Aeq. H durch ein Alkoholradical ersetzt ist, so leitet sich der Aether von demselben Typus ab, aber durch Ersetzung beider Aequivalente H durch Alkoholradicale. — Dieser Ansicht steht eine andere gegenüber, welche das Molecül des Aethers nur halb so gross nimmt, den Aethyläther z. B. Ȼ_2H_5O schreibt; der Aether soll demnach Aethyloxyd und der Weingeist Aethyloxydhydrat, $\text{Ȼ}_2H_5O, HO$, sein.

Die Formel Ȼ_2H_5O ist deshalb sehr unwahrscheinlich, weil darin eine unpaare Anzahl Wasserstoffatome vorkommt (§. 6) und angenommen wird, dass das Atomgewicht des Sauerstoffs $O = 8$ und nicht $\Theta = 16$ ist (§. 3); ferner würde nach dieser Formel der Aetherdampf auf 1 Vol. condensirt sein, während doch alle Verbindungen in Dampfform den Raum von 2 At. Θ erfüllen (§. 26). Legt man auch diesen Abweichungen von den fast immer beobachteten Regelmässigkeiten keinen Werth bei, so lassen sich doch noch viele andere Gründe gegen die Halbirung der Aetherformel anführen:

1. Tritt in eine Säure für 1 H das Radical Ȼ_2H_5 ein, so wird der Siedepunkt dadurch um 44° erniedrigt, z. B.:

$$\left.\begin{matrix}\text{Ȼ}_2H_3\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta,\ \text{Siedepunkt } 118^0;\quad \left.\begin{matrix}\text{Ȼ}_2H_3\Theta\\\text{Ȼ}_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta,\ \text{Siedepunkt } 74^0.$$

Essigsäure. Essigäther.

Dieselbe Siedepunktsdifferenz finden wir zwischen Weingeist und

Aethyläther, wenn also für 1 H in den Weingeist das Radical C_2H_5 eintritt:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}\Theta,\ \text{Siedepunkt } 78^0;\quad \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta,\ \text{Siedepunkt } 34^0.$$

Weingeist. Aether.

(Kopp, Ann. 96, 14.)

2. Bromäthyl mit einer weingeistigen Kalilösung in zugeschmolzenen Röhren auf 100^0 erhitzt, wird vollständig in Bromkalium und Aether zersetzt. Der Weingeist könnte hier nur als Lösungsmittel wirken und wenn man die Formel C_2H_5O für den Aether annimmt, so würde die Zersetzung einfach nach folgender Gleichung vor sich gehen:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\Br\end{matrix}\right\} + KO = C_2H_5O + KBr;$$

Bromäthyl. Aether.

es müsste dann aus 1 Molecül Bromäthyl 1 Molecül Aether, oder aus 109 Gewichtstheilen Bromäthyl 37 Gewichtstheile Aether entstehen. Giebt man aber dem Aether die Formel $C_4H_{10}\Theta$, so müsste der Weingeist mit an der Zersetzung Theil nehmen, die nach der Gleichung

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\Br\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\K\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta + KBr$$

Bromäthyl. Kalium-äthylat. Aether.

vor sich gehen würde, und aus 109 Gewichtstheilen Bromäthyl entständen 74 Gewichtstheile Aether. — Berthelot, der diesen Versuch quantitativ ausführte (Ann. 92, 351), erhielt in der That aus 22 Gr. Bromäthyl 12 Gr. Aether; nach der ersten Gleichung hätten nicht mehr als 7,5 Gr., nach der zweiten Gleichung 15 Gr. Aether sich bilden müssen; dass statt dieser letzten Menge nur 12 Gr. erhalten wurden, liegt in der Art des Versuchs, bei welchem ein Verlust an Aether nicht zu vermeiden ist. Wird das Bromäthyl mit weniger als einer äquivalenten Menge Weingeist und überschüssigem Kali erhitzt, so bleibt eine entsprechende Menge Bromäthyl unzersetzt, und erhitzt man Bromäthyl mit Kali und Holzgeist statt mit Weingeist, so entsteht statt Aethyläther Aethyl-Methyläther. — Diese Versuche Berthelot's beweisen unwiderleglich das Vorhandensein von zwei Atomen des Alkoholradicals in einem Molecül des Aethers.

3. Wir wissen, dass bei homologen Verbindungen die Zersetzungen nach derselben Gleichung vor sich gehen, dass man für eine homologe Reihe die Zersetzung durch eine Gleichung mit allgemeinen Zeichen ausdrücken kann. Solche homologe Reihen bilden die Kaliumverbindungen der Alkohole und die Jodüre der Alkohole und bei wechselseitiger Zersetzung werden sie wieder homologe Producte liefern. Kein Chemiker hat bezweifelt, dass bei Einwirkung des Jodmethyls, Jodpropyls, Jodbutyls, Jodamyls u. s. w. auf Kaliumäthylat Aether mit zwei Alkoholradicalen entstehen und die Zersetzungen nach folgenden Gleichungen vor sich gehen:

1. $\left.\begin{matrix}Є_2H_5\\K\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}ЄH_3\\J\end{matrix}\right\} = KJ + \left.\begin{matrix}Є_2H_5\\ЄH_3\end{matrix}\right\}\Theta$ (od. $Є_2H_5O + ЄH_3O$);

2. $\left.\begin{matrix}Є_2H_5\\K\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}Є_2H_5\\J\end{matrix}\right\} = KJ + \left.\begin{matrix}Є_2H_5\\Є_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$ (od. $Є_2H_5O + Є_2H_5O$);

3. $\left.\begin{matrix}Є_2H_5\\K\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}Є_3H_7\\J\end{matrix}\right\} = KJ + \left.\begin{matrix}Є_2H_5\\Є_3H_7\end{matrix}\right\}\Theta$ (od. $Є_2H_5O + Є_3H_7O$);

4. $\left.\begin{matrix}Є_2H_5\\K\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}Є_4H_9\\J\end{matrix}\right\} = KJ + \left.\begin{matrix}Є_2H_5\\Є_4H_9\end{matrix}\right\}\Theta$ (od. $Є_2H_5O + Є_4H_9O$);

5. $\left.\begin{matrix}Є_2H_5\\K\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}Є_5H_{11}\\J\end{matrix}\right\} = KJ + \left.\begin{matrix}Є_2H_5\\Є_5H_{11}\end{matrix}\right\}\Theta$ (od. $Є_2H_5O + Є_5H_{11}O$).

Wird die Richtigkeit der Gleichungen 1, 3, 4 und 5 zugegeben, so folgt daraus, dass auch die Gleichung 2 richtig sein muss und nicht 2 Molecüle Aether $Є_2H_5O$, sondern 1 Molecül Aether $\left.\begin{matrix}Є_2H_5\\Є_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$ entsteht. — Ob man dann die Formel des Aethers $\left.\begin{matrix}Є_2H_5\\Є_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$ oder $Є_2H_5O + Є_2H_5O$ schreibt, ist hier ziemlich gleichgültig, in der ersten Formel ist ausgedrückt, dass das zweiatomige Element Θ zwei einatomige Radicale zusammenhält, während die zweite Formel den Grund des Zusammenhaltens der beiden Verbindungen $Є_2H_5O$ und C_2H_5O nicht erkennen lässt (§. 4). — Dass alle Aether Glieder einer homologen Reihe sind, folgt nicht nur aus dem Satz: Analoge Zersetzungen erzeugen aus homologen Verbindungen wieder homologe Verbindungen; sondern folgt auch aus der Aehnlichkeit aller Eigenschaften. Die ziemlich gleichmässige Erhöhung des Siedepunkts mit Zunahme des Kohlenstoffgehalts muss zur Reihe

	Siedepunkt.
$Є_2H_6\Theta$, Methyläther	$= -21^0$;
$Є_3H_8\Theta$, Methyl-Aethyläther .	$= +11^0$;
$Є_4H_{10}\Theta$, Aethyläther	$= +34^0$;
$Є_6H_{14}\Theta$, Methyl-Amyläther .	$= +92^0$ u. s. w.

führen, während die folgenden Formeln der Aether

	Siedepunkt.
$ЄH_3O$, Methyläther	$= -21^0$;
$Є_3H_8O_2$, Methyl-Aethyläther .	$= +11^0$;
$Є_2H_5O$, Aethyläther	$= +34^0$;
$Є_6H_{12}O_2$, Methyl-Amyläther .	$= +92^0$ u. s. w.

mit den Siedepunktsdifferenzen nicht in Einklang zu bringen sind.

In dem Vorhergehenden ist die Bildung der Aether immer durch wechselseitige Zersetzung erklärt, durch denselben Process, welchem eine grosse Zahl Verbindungen ihre Entstehung verdankt. Man ist daher auch nicht genöthigt, besondere Theorieen für die Aetherbildung aufzustellen, wie die Annahme der halbirten Formeln für die Aether ($Є_2H_5O$) es nöthig machten. Alle früher aufgestellten Aethertheorieen beziehen sich auf Bildung des Aethers beim Erhitzen des Weingeistes mit Schwefelsäure oder anderen Säuren.

Die Gründer der Lehre vom Contact und der katalytischen Kraft, Mitscherlich und Berzelius, halten die erwiesenermassen zu Anfang sich bildende Aetherschwefelsäure ohne alle Bedeutung für den Process; bei 140°, wo die Bildung des Aethers vor sich geht, soll diese Säure in Weingeist und Schwefelsäure zerfallen und der in Freiheit gesetzte Weingeist durch Contactwirkung der Schwefelsäure in Wasser und Aether gespalten werden. Alle Körper, welche durch den Contact Aether erzeugen, müssen saurer Natur sein, Chlorzink und andere neutrale Verbindungen, die ebenfalls die Bildung des Aethers veranlassen, zerfallen erst in basische Salze und freie Säure und letztere ist die wirkende Substanz.

Liebig hat folgende Erklärung des Vorganges bei der Aetherbereitung gegeben: Die Bildung der Aethylschwefelsäure geht der des Aethers voran und sie zerlegt sich über 124° in Aether, Wasser und Schwefelsäure. Lässt man bei der Aetherbereitung (siehe unten) zu dem siedenden Gemisch von Weingeist und Schwefelsäure, welches bei 140° kocht, fortwährend Weingeist nachfliessen, so bewirkt der kalte Weingeist an der Stelle, wo er einfliesst, eine Abkühlung unter 124° und hier bildet sich die Aethylschwefelsäure; da aber die Flüssigkeit fortwährend in wallender Bewegung ist, so mischt sich die Aethylschwefelsäure mit der heissern Flüssigkeit und wird zerlegt in Wasser, Aether und Schwefelsäure, von denen die beiden ersteren abdunsten, die letztere aber wieder Aethylschwefelsäure bildet, u. s. f. An der Stelle, wo sich durch Zersetzung der Aethylschwefelsäure Aetherdampf bildet, kann kein Wasser verdunsten, denn es bleibt hier Schwefelsäureanhydrid, welches das Wasser sogleich bindet; aber beim Aufsteigen der Aetherblasen in der Flüssigkeit beladen sie sich mit Wasserdampf, welcher der verdünnten Schwefelsäure entzogen wird, und daher gehen Wasser und Aether gleichzeitig über.

Williamson war der Erste, der 1851 die Aether aus den Natriumverbindungen und Jodüren der Alkohole darstellte (Ann. 77, 37; 81, 73) und hierbei auch die Doppeläther — Aether mit zwei verschiedenen Alkoholradicalen, z. B. $\left.\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O$ — entdeckte. Die Unmöglichkeit die Formeln vieler Doppeläther zu halbiren, ohne auf ungerade Kohlenstoffatome (C = 6 genommen) zu stossen, musste zur Verdoppelung der bisher gebräuchlichen Aetherformel C_2H_5O führen, denn die Bildung des Aethers fand genau so wie die der Doppeläther Statt und die Aehnlichkeit aller Eigenschaften liess sie als Glieder einer homologen Reihe erkennen. Auch die Entstehung des Aethers beim Erhitzen des Weingeistes mit Schwefelsäure erklärte er durch wechselseitige Zersetzung der Aetherschwefelsäure mit Weingeist, wofür die Gleichungen schon oben gegeben sind. — Dass die Aetherschwefelsäure sich wirklich zersetzt und man, wenn durch Nachfliessenlassen des Weingeistes die Aetherbildung fortwährend im Gange gehalten wird, bei Unterbrechung der Operation eine ganz andere Aetherschwefelsäure in dem Destillationsgefäss findet, als zu Anfang, lässt sich nicht beweisen, wenn man zu einem

Gemisch von Weingeist und Schwefelsäure Weingeist nachfliessen lässt, denn die Aethylschwefelsäure, welche am Ende gefunden wird, besitzt natürlich dieselben Eigenschaften, wie die zu Anfang vorhandene. Williamson änderte aber den Versuch in der Weise ab, dass ein Gemisch von Amylalkohol und Schwefelsäure, das also Amylschwefelsäure enthielt, mit gewöhnlichem Weingeist bei der Destillation auf gleichem Niveau erhalten wurde. Am Ende des Versuchs fand er nun nicht mehr Amylschwefelsäure, die zu Anfang in dem Destillationsgefäss gewesen war, sondern Aethylschwefelsäure.

Die Zersetzungen der Aether sind vorzugsweise am Aethyläther studirt und die §. 66 bei diesem beschriebenen Erscheinungen lassen sich mit Wahrscheinlichkeit auch bei den übrigen Aethern annehmen. Im Allgemeinen lässt sich anführen, dass die Producte dieselben sind, wie sie von den Alkoholen unter Einfluss derselben Reagentien geliefert werden; so entstehen bei der Oxydation Aldehyde und Säuren der Fettsäurereihe, mit Schwefelsäure die Aetherschwefelsäuren, mit Salzsäure die Chlorüre der Alkohole, mit einem Gemisch von Schwefelsäure und einer andern Säure (z. B. Buttersäure) erhitzt die zusammengesetzten Aether dieser letztern. Da in einem Molecül des Aethers 2 At. des Alkoholradicals enthalten sind, so werden auch aus 1 Molecül desselben 2 Molecüle einer Verbindung entstehen können, welche nur 1 At. des Radicals in sich schliesst. Z. B. liefert 1 Molecül Aether mit Salzsäure behandelt 2 Molecüle Chloräthyl:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}Є_2H_5\\Є_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta}_{\text{Aether.}} + 2\,HCl = 2\underbrace{\left.\begin{matrix}Є_2H_5\\Cl\end{matrix}\right\}}_{\text{Chloräthyl.}} + H_2\Theta;$$

ferner der Aethyl-Amyläther, $\left.\begin{matrix}Є_2H_5\\Є_5H_{11}\end{matrix}\right\}\Theta$, bei Einwirkung von Jodphosphor zwei Jodüre, $Є_2H_5J$ und $Є_5H_{11}J$ (Guthrie, Ann. 105, 39). Durch Ersetzung des zweiatomigen Θ durch 2 At. eines einatomigen Radicals, Cl oder J, fällt das die beiden Alkoholradicale zusammenhaltende Element weg, es müssen daher aus einem Molecül zwei Molecüle entstehen.

§. 66. **Methyläther**, $\left.\begin{matrix}ЄH_3\\ЄH_3\end{matrix}\right\}\Theta$. — Von Dumas und Peligot 1835 entdeckt (Ann. 15, 1). Er entwickelt sich beim Erhitzen von 1 Th. Holzgeist mit 4 Th. concentrirter Schwefelsäure oder überschüssiger entwässerter Borsäure und wird in einer auf — 36° abgekühlten Vorlage condensirt. Der Methyläther ist eine bei — 21° siedende, ätherisch riechende Flüssigkeit, deren Dampf von Holzgeist, Weingeist und Schwefelsäure in reichlicher Menge, von Wasser weniger absorbirt wird; letzteres nimmt bei 18° 37 Vol. Gas auf und verliert es wieder beim Erhitzen. Schwefelsäureanhydrid vereinigt sich mit dem Methyläther zu Schwefelsäure-Methyläther. — Mengt man Methyläther und Chlorgas im trocknen Zustande, so tritt nach einigen Minuten Explosion ein; leitet man aber beide gleichzeitig in einen Ballon, so dass sie sich allmälig vermischen, so geht die Einwirkung ruhig vor sich und es entstehen Substitutionsproducte, deren erstes, $Є_2H_4Cl_2\Theta$, ein bei 105° siedendes Liquidum ist, das bei 20° das speci-

fische Gewicht 1,315 besitzt, an der Luft raucht und sich mit Wasser langsam zersetzt. Dieses wieder der Einwirkung des Chlors ausgesetzt verwandelt sich in $C_2H_2Cl_4O$, eine bei 130° siedende Flüssigkeit von 1,606 spec. Gew. bei 20°, und zuletzt in Perchlormethyläther, C_2Cl_6O, ein bei der Destillation sich wahrscheinlich in CCl_2O und CCl_4 zersetzendes Liquidum von 1,594 spec. Gew. (Regnault, 1839. Ann. 34, 29.)

Aethyläther, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$. — Er wurde zuerst 1540 von Val. Cordus dargestellt, später, 1730, von Frobenius wieder auf ihn aufmerksam gemacht. — Die verschiedenen Bildungsweisen des Aethers sind schon §. 65 angegeben. — Am vortheilhaftesten zur Darstellung des Aethers ist die von Boullay angegebene Methode der continuirlichen Aetherbereitung: Es wird in einer tubulirten Retorte — im Grossen in einer Blase — ein Gemisch von 9 Th. englischer Schwefelsäure und 5 Th. 90procentigem Weingeist erhitzt und die bei 140° siedende Flüssigkeit durch nachfliessenden Weingeist immer auf gleichem Niveau erhalten. Zu dem Ende ist am Tubulus der Retorte ein rechtwinklig gebogenes Rohr so befestigt, dass der eine Schenkel einen Zoll tief in die Mischung eintaucht, während der andere mit Hahn versehene Schenkel mit einem Weingeistbehälter in Verbindung steht, aus dem man, durch mehr oder weniger weites Oeffnen des Hahns, Weingeist in dem Masse nachfliessen lässt, als Aether und Wasser abdestilliren. Wegen der Flüchtigkeit des Aethers muss die Vorlage sehr gut gekühlt werden. Der noch mit Wasser und Weingeist verunreinigte Aether wird mit Kali geschüttelt, um etwas schweflige Säure zu binden, dann aus dem Wasserbade rectificirt, wieder mit Wasser zur Entfernung des Weingeistes geschüttelt, der abgehobene Aether endlich mit Chlorcalcium entwässert und aus dem Wasserbade rectificirt.

Der Aether ist ein wasserhelles dünnflüssiges Liquidum, das angenehm riecht und brennend schmeckt; die Angaben seines Siedepunktes schwanken zwischen 34° und 35°,7, die seines specifischen Gewichts zwischen 0,7341 und 0,7400 bei 0° (0,713 bei 20°). Der Aether ist leicht entzündlich und sein mit atmosphärischer Luft gemengter Dampf explodirt mit der grössten Heftigkeit, wenn er mit flammenden Körpern in Berührung kommt. Er löst sich in Weingeist in jedem Verhältniss, ein Gemisch von 1 Th. Aether und 3 Th. Weingeist bildet die sogenannten Hoffmann'schen Tropfen; von Wasser wird $^1/_{10}$ Aether gelöst und der Aether selbst löst etwas Wasser auf. Er löst Schwefel und Phosphor in geringer Menge, ferner Jod und Brom, Chlorgold, Chlorplatin, Chloreisen, Sublimat u. s. w.; sehr viele organische Stoffe, die Harze, flüchtige Oele, Fette, Alkohole und Aetherarten, Gerbsäure, mehrere Alkaloide, Bitterstoffe, Farbstoffe u. s. w.

Bei langsamer Verbrennung entstehen aus dem Aether Aldehyd, Essigsäure, Ameisensäure, Acetal und Wasser; erhitztes Platinblech in ein Glas gehalten, auf dessen Boden sich etwas Aether befindet, wird glühend und liefert die genannten Producte. — Mit concentrirter Schwefelsäure mischt sich der Aether unter starker Wärmeentwickelung, die Mischung enthält Aethylschwefelsäure und entwickelt bei der Destillation erst Aether, später unter Schwärzung Elaylgas, schweflige Säure, Kohlensäure und andere Producte. Schwefelsäureanhydrid vereinigt sich mit dem Aether zu Schwefelsäure-Aethyläther. Erhitzt man den Aether mit Salzsäure, so geht Chloräthyl über. Kalium und Natrium sind selbst bei mehrtägigem Kochen ohne Einwirkung auf den Aether.

Chlor zersetzt den Aether mit solcher Heftigkeit, dass Entflammung eintreten kann; vermeidet man diese, so entstehen Substitutionsproducte, und zwar ist das erste Product $Є_4H_8Cl_2Θ$ (Lieben, Ann. 111, 121), das Endproduct der Einwirkung im Schatten $Є_4H_6Cl_4Θ$, im Sonnenlicht $Є_4Cl_{10}Θ$. (Malaguti, 1839. Ann. 32, 15; 56, 268. Regnault, Ann. 33, 27.)

Die Verbindung $Є_4H_8Cl_2Θ$ bildet sich, wenn durch den anfangs stark abgekühlten, später auf 20 bis 30° erwärmten Aether Chlor geleitet wird, bis bei dieser Temperatur keine Einwirkung mehr stattfindet. Man erhält eine farblose, scharf riechende Flüssigkeit, von 1,174 spec. Gew. bei 23°, die zwischen 140° bis 147° unter theilweiser Zersetzung siedet. — Wasser zerlegt sie in eine dem Aldehyd wahrscheinlich isomerische, aber davon verschiedene Verbindung und Salzsäure:

$$Є_4H_8Cl_2Θ + H_2Θ = Є_4H_8Θ_2 + 2\,HCl;$$

mit Kali zerfällt sie in Weingeist und Essigsäure:

$$Є_4H_8Cl_2Θ + H_2Θ + KHΘ = 2\,HCl + Є_2H_6Θ + \underset{\text{Essigsaures Kalium.}}{Є_2H_3KΘ_2}.$$

Zur Darstellung der Verbindung $Є_4H_6Cl_4Θ$ leitet man durch anfangs abgekühlten, später auf 130° erwärmten Aether Chlorgas bis keine Entwickelung von Chloräthyl und Salzsäure mehr stattfindet, wäscht die gelbe Flüssigkeit mit Wasser und trocknet im leeren Raum. Man erhält ein fenchelartig riechendes Liquidum, von 1,500 spec. Gew., das sich beim Erhitzen und bei längerer Berührung mit Wasser zersetzt und mit weingeistigem Kali in Chlorkalium und essigsaures Kalium zerlegt:

$$Є_4H_6Cl_4Θ + 3\,KHΘ = 2\,\underset{\text{Essigsaures Kalium.}}{Є_2H_3KΘ_2} + KCl + 3\,HCl.$$

Schwefelwasserstoff verwandelt die Verbindung $Є_4H_6Cl_4Θ$ in zwei krystallisirende Producte $Є_4H_6Cl_2SΘ$ und $Є_4H_6S_2Θ$.

Der Perchloräther, $Є_4Cl_{10}Θ$, wird erhalten, wenn die Einwirkung des Chlors zuletzt durch directes Sonnenlicht unterstützt wird. Er bildet dem Anderthalb-Chlorkohlenstoff, $Є_2Cl_6$, ähnliche Krystalle, schmilzt bei 69° und zerlegt sich bei etwa 300° in Anderthalb-Chlorkohlenstoff und Trichloracetylchlorür:

$$\underset{\text{Perchloräther.}}{Є_4Cl_{10}Θ} = \underset{\text{Anderthalb-Chlorkohlenstoff.}}{Є_2Cl_6} + \underset{\text{Trichloracetylchlorür.}}{Є_2Cl_4Θ}.$$

Beim Erwärmen mit weingeistigem Schwefelkalium erfolgt Zersetzung nach der Gleichung:

$$Є_4Cl_{10}Θ + 2\,K_2S = 4\,KCl + 2\,S + \underset{\text{Chloroxethose.}}{Є_4Cl_6Θ}.$$

Diese Verbindung $Є_4Cl_6Θ$, Chloroxethose genannt, ist ein farbloses, angenehm riechendes Oel, das bei 210° unter theilweiser Zersetzung siedet, bei 20° das spec. Gew. 1,654 besitzt, sich nicht im Wasser löst, von Alkalien nicht verändert wird und mit Chlor oder Brom dem Sonnenlicht ausgesetzt die Verbindung $Є_4Cl_{10}Θ$ oder $Є_4Cl_6Br_4Θ$ bildet.

Butyläther, $\left.\begin{matrix}Є_4H_9\\Є_4H_9\end{matrix}\right\}Θ$, ist durch Einwirkung des Kaliumbutylats oder Silberoxyds auf Jodbutyl dargestellt, aber nicht vollständig vom Butylalkohol befreit worden. (Wurtz, Ann. 93, 117).

Amyläther, $\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}O$, ist eine bei 176° siedende, angenehm riechende Flüssigkeit. (Rieckher, Ann. 64, 336. Williamson, Ann. 81, 83.)

Cetyläther, $\left.\begin{matrix}C_{16}H_{33}\\C_{16}H_{33}\end{matrix}\right\}O$. Man erhitzt Cetyljodür mit Natriumcetylat auf 110° und reinigt das Product durch Umkrystallisiren aus kochendem Aether. — Der Cetyläther besteht aus glänzenden Blättchen, die bei 55° schmelzen, bei 53° bis 54° wieder krystallinisch erstarren und bei 300° fast ohne Zerzetzung destilliren. (Fridau, Ann. 83, 22.)

Die Doppeläther entstehen durch Einwirkung des Jodürs eines Alkohols auf die Natriumverbindung eines andern Alkohols, oder bei Destillation des Gemisches zweier Alkohole mit concentrirter Schwefelsäure, wie schon oben erwähnt wurde. Von ihren Eigenschaften ist nur der Siedepunkt (siehe oben die Tabelle) bekannt und dass sie im Allgemeinen den übrigen Aethern gleichen.

Schwefelverbindungen der Alkohole,

$\left.\begin{matrix}C_nH_{2n+1}\\H\end{matrix}\right\}S$ und $\left.\begin{matrix}C_nH_{2n+1}\\C_nH_{2n+1}\end{matrix}\right\}S$.

§. 67. Schwefelalkohole, Mercaptane, $\left.\begin{matrix}C_nH_{2n+1}\\H\end{matrix}\right\}S$.

	Formel und Gewicht eines Molecüls.	Schmelzpunkt.	Siedepunkt (beobachtet).	Specifisches Gewicht.	Spec. Gew. des Dampfes (berechnet).	Spec. Volumen (berechnet).
Methylmercaptan .	$\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}S$ 48		21° (?)		1,66	55,6
Aethylmercaptan .	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}S$ 62		36°	0,8335 (bei 0°)	2,14	77,6
Butylmercaptan . .	$\left.\begin{matrix}C_4H_9\\H\end{matrix}\right\}S$ 90		88°	0,848 (bei 11°,5)	3,12	121,6
Amylmercaptan . .	$\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\H\end{matrix}\right\}S$ 104		120°	0,8548 (bei 0°)	3,60	143,6
Cetylmercaptan . .	$\left.\begin{matrix}C_{16}H_{33}\\H\end{matrix}\right\}S$ 258	50°,5				
Schwefeläther, $\left.\begin{matrix}C_nH_{2n+1}\\C_nH_{2n+1}\end{matrix}\right\}S$.						
Methylsulfür	$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}S$ 62		41°	0,8435 (bei 0°)	2,14	77,6
Aethylsulfür	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}S$ 90		91°	0,8367 (bei 0°)	3,12	121,6
Amylsulfür	$\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}S$ 174		216°		6,02	253,6
Cetylsulfür	$\left.\begin{matrix}C_{16}H_{33}\\C_{16}H_{33}\end{matrix}\right\}S$ 482	57°,5				

Diese beiden Reihen entsprechen den Alkoholen oder Aethern, in diesen ist nur der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt. In der That lassen sich durch Behandlung der Alkohole und Aether mit Schwefelphosphor diese Verbindungen auch darstellen (Kekulé, Ann. 90, 309):

$$5\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O + P_2S_5 = 5\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}S + P_2O_5;$$

Weingeist. Aethylmercaptan.

$$5\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + P_2S_5 = 5\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}S + P_2O_5.$$

Aether. Aethylsulfür.

Häufiger wendet man die Methode an, dass man auf die weingeistige Lösung des Kaliumsulfhydrats oder Schwefelkaliums das Chlorür, Bromür oder Jodür des Alkohols einwirken lässt, oder die Schwefelverbindung des Alkalis mit einem ätherschwefelsauren Salze mengt und destillirt:

$$\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}S + KCl;$$

Kaliumsulfhydrat. Aethylmercaptan.

$$\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}S + 2\left.\begin{matrix}C_2H_5\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}S + 2\,KCl;$$

Schwefelkalium. Aethylsulfür.

$$\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S + \left.\begin{matrix}SO_2\\(C_2H_5)K\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}S + \left.\begin{matrix}SO_2\\K_2\end{matrix}\right\}O_2.$$

Aethylschwefelsaures Kalium. Aethylmercaptan.

Fast alle sind widerlich riechende, im Wasser unlösliche und unzersetzt destillirende Flüssigkeiten. — Mit den Mercaptanen bilden Kalium oder Natrium unter Wasserstoffentwickelung Salze (Mercaptide): $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\K\end{matrix}\right\}S$; solche Salze bringen auch einige Metalloxyde, z. B. Quecksilberoxyd, unter Wasserbildung hervor: $2\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}S + Hg_2O = 2\left.\begin{matrix}C_2H_5\\Hg\end{matrix}\right\}S + H_2O$; und die weingeistige Lösung der Mercaptane giebt mit vielen Metallsalzen Niederschläge von gleicher Zusammensetzung.

Von Salpetersäure werden die Mercaptane zu ätherschwefligen Säuren oxydirt:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}S + 3\,O = \begin{matrix}C_2H_5\}\,O\\SO\\H\}\,O\end{matrix}.$$

Aethylmercaptan. Aethylschweflige Säure.

Den beiden genannten Reihen der Schwefelverbindungen — den Mercaptanen und Sulfüren — schliessen sich die Bisulfüre an, welche sich aus den Chlorüren der Alkohole und Bisulfüren der Alkalien bilden:

		Siedep.	Spec. Gew.
Methylbisulfür	$= \left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right\} S_2$	$= 154^0$	1,0636 bei 0°.
Aethylbisulfür	$= \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} S_2$	$= 151^0$	
Amylbisulfür	$= \left.\begin{matrix} C_5H_{11} \\ C_5H_{11} \end{matrix}\right\} S_2$	$= 240^0$ bis 260^0	0,918 bei 18°.

§. 68. Methylmercaptan, $\left.\begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix}\right\} S$. — Von Gregory 1835 dargestellt (Ann. 15, 239). Es geht bei der Destillation concentrirter Lösungen von methylschwefelsaurem Calcium und Kaliumsulfhydrat als widerlich riechende Flüssigkeit über, die auf Wasser schwimmt, mit Bleizucker einen gelben Niederschlag giebt und mit Quecksilberoxyd eine weisse, aus heissem Weingeist in Blättern krystallisirende Verbindung (CH_3HgS) liefert.

Aethylmercaptan, $\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} S$. — Es wurde 1833 von Zeise (Ann. 11, 1) entdeckt und von ihm und Liebig (Ann. 11, 10; 14, 23) untersucht. — Weingeistiges Kali, vollständig mit Schwefelwasserstoff gesättigt, wird in einer tubulirten Retorte mit Chloräthyl behandelt und sobald die Absorption des letztern aufhört, unter fortwährendem Einleiten des Chloräthyls bei gut gekühlter Vorlage destillirt; das aus Weingeist und Aethylmercaptan bestehende Destillat vermischt man mit Wasser, entwässert das abgehobene Mercaptan mit Chlorcalcium und rectificirt. — Man gewinnt ein wasserhelles, zwiebelartig riechendes Liquidum, das kaum im Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich ist und sich gegen Pflanzenfarben neutral verhält. Es siedet bei 36° und ein am Glasstabe hängender Tropfen erstarrt in einem starken Luftstrom zu einer blättrigen Masse; es ist leicht entzündlich und brennt mit blauer Schwefelflamme. — Von starker Salpetersäure wird das Mercaptan mit Heftigkeit zu äthylschwefliger Säure oxydirt.

Kalium und Natrium werden unter Wasserstoffentwickelung gelöst und es bleibt, wenn das überschüssige Mercaptan durch Erwärmen entfernt ist, ein weisser körniger Körper: C_2H_5KS oder C_2H_5NaS. — Mit vielen Metalloxyden zersetzt es sich unter Wärmeentwickelung in Wasser und eine Metallverbindung; man erhält z. B. die Bleiverbindung als gelbes Krystallpulver, wenn weingeistige Lösungen von Mercaptan und Bleizucker vermischt werden. — Die Quecksilberverbindung, C_2H_5HgS, wird durch Digestion der weingeistigen Mercaptanlösung mit Quecksilberoxyd, oder Fällen derselben mit Sublimat gewonnen; sie krystallisirt aus heissem Weingeist in seideglänzenden, farblosen Krystallen, die zwischen 85° und 87° schmelzen, fast geruchlos sind und von Schwefelwasserstoff in Schwefelquecksilber und Mercaptan zerlegt werden.

Butylmercaptan, $\left.\begin{matrix} C_4H_9 \\ H \end{matrix}\right\} S$ (Humann, Ann. 95, 256), durch Destillation concentrirter Lösungen von Kaliumsulfhydrat und butylschwe-

felsaurem Kalium im Wasserbade gewonnen, gleicht der vorigen Verbindung.

Amylmercaptan, $\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\H\end{matrix}\right\}S$. (Krutzsch, J. f. prakt. Ch. 31, 1. Erdmann und Gerathewohl, ibid. 34, 447.) — Es zeigt ebenfalls die charakteristischen Eigenschaften aller Mercaptane: den zwiebelartigen Geruch, die Umwandlung in amylschweflige Säure beim Kochen mit Salpetersäure und die Vereinigung mit Metallen zu salzartigen Verbindungen.

Cetylmercaptan, $\left.\begin{matrix}C_{16}H_{33}\\H\end{matrix}\right\}S$. (Fridau, Ann. 83, 18.) — Man vermischt weingeistige Lösungen von Cetylchlorür und Kaliumsulfhydrat, fügt Bleizucker und dann Wasser hinzu. Dem Niederschlage entzieht Aether das Cetylmercaptan, welches beim Verdunsten der Lösung in Blättchen anschiesst; sie schmelzen bei $50^0,5$ und erstarren wieder unter 44^0 zu einer zarten, verworren krystallinischen Masse. Die alkoholische Lösung wird von Quecksilberoxyd nicht verändert, bringt aber in Silber- und Sublimatlösung allmälig Niederschläge hervor.

Methylsulfür, $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}S$. (Regnault 1839. Ann. 34, 26.) — Es wird eine weingeistige Lösung von Schwefelkalium mit Chlormethyl gesättigt und darauf destillirt, wobei Methylsulfür als dünnflüssiges, bei 41^0 siedendes Liquidum übergeht.

Von Chlor wird es mit grosser Heftigkeit zersetzt, so dass jede durch das Methylsulfür steigende Chlorblase Entzündung bewirkt. Leitet man das Chlor nur an die Oberfläche des Methylsulfürs, welches ausserdem noch mit Eis kalt gehalten wird, so bilden sich Substitutionsproducte, zuerst im zerstreuten Licht ein gelbes, unangenehm riechendes und nicht unzersetzt destillirendes Oel, $C_2H_4Cl_2S$, darauf ein ganz ähnliches Oel von der Zusammensetzung $C_2H_2Cl_4S$, und wenn dieses der Einwirkung des Chlors im Sonnenlichte ausgesetzt wird, zuletzt eine Flüssigkeit, C_2Cl_6S, welche eine gelbe Farbe besitzt, durchdringend riecht, zwischen 156^0 und 160^0 siedet und deren Dampfdichte 4,64 ist; aus dieser Condensation des Dampfes auf 4 Vol. folgt, dass eine Spaltung der Verbindung in hoher Temperatur stattfindet. (Riche, Ann. 92, 353.)

Aethylsulfür, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}S$. (Regnault, Ann. 34, 24.) — Es wird wie die vorige Verbindung dargestellt und ist eine farblose, widerlich riechende, bei 91^0 siedende Flüssigkeit. — Die weingeistige Lösung giebt mit Sublimat einen aus heissem Weingeist in weissen Nadeln anschiessenden Niederschlag, $C_4H_{10}S, 2HgCl$; Platinchlorid bringt einen Niederschlag hervor, der $C_4H_{10}S, PtCl_2$ zusammengesetzt ist. (Loir, Ann. 87, 369.)

Chlorgas wirkt auf Aethylsulfür eben so wie auf Methylsulfür mit Heftigkeit ein; im Schatten und bei starker Abkühlung entsteht das Substitutionsproduct $C_4H_6Cl_4S$, eine hellgelbe, zwischen 167^0 und 172^0 siedende Flüssigkeit, von 1,547 spec. Gew. bei 12^0; wird nicht abgekühlt, so ist das Product eine zwischen 189^0 und 192^0 siedende Flüssigkeit, $C_4H_4Cl_6S$, gemengt mit einer andern, $C_4H_2Cl_8S$, die zwischen 217^0 und 222^0 siedet; im directen Sonnenlicht bilden sich Anderthalb-Chlorkohlenstoff, C_2Cl_6, und ein gelbes, zwischen 185^0 und 200^0 siedendes Liquidum, wahrscheinlich $C_4Cl_{10}S$ zusammengesetzt. (Riche, Ann. 92, 358.)

Amylsulfür, $\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}S$, ist ölförmig, riecht zwiebelartig und siedet bei 216°. - (Balard, J. f. prakt. Ch. 34, 132.)

Cetylsulfür, $\left.\begin{matrix}C_{16}H_{33}\\C_{16}H_{33}\end{matrix}\right\}S$, krystallisirt aus heissem Weingeist in silberglänzenden Blättchen, schmilzt bei 57°,5, erstarrt wieder bei 54° zu einer blättrig-strahligen Masse und giebt beim Vermischen seiner heissen weingeistigen Lösung mit weingeistiger Bleizuckerlösung einen flockigen Niederschlag. (Fridau, Ann. 83, 16.)

Methylbisulfür, $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}S_2$. (Cahours 1846. Ann. de Chim. et de Phys. 18, 257.) — Es ist ein gelbliches, zwiebelartig riechendes und bei 114° siedendes Liquidum, das aus weingeistigem Kaliumbisulfür und Chlormethyl oder methylschwefelsaurem Calcium gewonnen wird. Beim Kochen mit Salpetersäure wird es in methylschweflige Säure verwandelt.

Lässt man in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche einige Tropfen Methylbisulfür fallen, so setzen sich an den Wandungen wenig beständige, gelbe Krystallblätter ab, die $C_2H_6S_2Cl_2$ zusammengesetzt sind; durch weitere Einwirkung des Chlors im Sonnenlicht entsteht eine rothe Flüssigkeit, die sich bei der Destillation in Salzsäure, Chlorschwefel und eine hellgelbe, zwischen 150° und 155° siedende Flüssigkeit, C_2Cl_6S, zersetzt. (Riche, Ann. 92, 356.)

Aethylbisulfür, Thialöl, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}S_2$. — Von Zeise 1834 entdeckt. Wird äthylschwefelsaures Kalium mit einem Mehrfach-Schwefelkalium destillirt, so bildet sich unter Abscheidung von Schwefel das bei 151° siedende Aethylbisulfür und in geringer Menge eine höher siedende Flüssigkeit, welche wahrscheinlich Aethyltrisulfür, $C_4H_{10}S_3$, ist. Das Aethylsulfür besitzt ungefähr dasselbe specifische Gewicht wie Wasser und wird von Chlor, Brom und starker Salpetersäure mit Heftigkeit zersetzt; letztere verwandelt es in äthylschweflige Säure.

Amylbisulfür, $\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}S_2$. (Henry 1848. Ann. de Chim. et de Phys. 25, 247.) — Es ist eine gelbe, wie die übrigen Verbindungen dieser Gruppe nach Zwiebeln riechende Flüssigkeit, welche beim Kochen mit Salpetersäure in amylschweflige Säure übergeführt wird.

Selenverbindungen der Alkohole.

§. 69. Zu ihrer Darstellung werden dieselben Methoden benutzt, wie zur Darstellung der Schwefel- (und Tellur-) Verbindungen der Alkoholradicale.

Die dem Mercaptan (C_2H_6S) entsprechenden Verbindungen erhält man durch Destillation concentrirter Lösungen von ätherschwefelsauren Salzen mit Kaliumselenhydrat; letzteres wird durch Sättigen der Kalilauge mit Selenwasserstoff bereitet. Die dem Schwefeläthyl ($C_4H_{10}S$) entsprechenden Verbindungen entstehen bei der Destillation concentrirter Lösungen von ätherschwefelsauren Salzen mit Selenkalium; man stellt das Selenkalium durch Neutralisation der selenigen Säure

mit kohlensaurem Kalium und Glühen des trocknen selenigsauren Kaliums mit Kohlenpulver in einer Glasretorte dar.

Diese Selenverbindungen sind höchst widerlich riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeiten, die nach dem Anzünden mit bläulicher Selenflamme verbrennen. In ihren Eigenschaften stehen die Verbindungen $(CH_3)_2Se$ und $(C_2H_5)_2Se$ zwischen den entsprechenden Schwefel- und Tellur-Verbindungen. Sie zeigen die basischen Eigenschaften der Tellurverbindungen, indem sie wie diese mit Salpetersäure ein salpetersaures Salz bilden, aus dessen Lösung Salzsäure ein Chlorür fällt, welches endlich mit Ammoniak ein Oxychlorür bildet. Werden sie aber mit Salpetersäure anhaltend gekocht, so liefern sie, wie das Schwefeläthyl, eigenthümliche Säuren, z. B. die methylselenige Säure, $(CH_3)HSeO_3$.

§. 70. **Selenmethyl**, $(CH_3)_2Se$. (Wöhler 1856. Ann. 97, 5.) — Selenkalium mit methylschwefelsaurem Barium oder Kalium in einem Kolben erhitzt liefert unter starkem Aufschäumen diese Verbindung. Sie ist ein röthlichgelbes, leicht bewegliches Liquidum, riecht sehr unangenehm, ist schwerer als Wasser und unlöslich darin. Von starker Salpetersäure wird das Selenmethyl oxydirt zu methylseleniger Säure, $(CH_3)HSeO_3$, die bei vorsichtigem Abdampfen der Lösung (bei raschem Abdampfen tritt unter heftiger Reaction Zersetzung ein) farblose, zerfliessliche und auch in Weingeist leicht lösliche Prismen bildet; sie schmelzen bei 122° und zersetzen sich in höherer Temperatur. Schweflige Säure scheidet aus der Lösung ein übelriechendes Liquidum (wohl Selenmethyl) ab. Mit Silber bildet die Säure ein in kaltem Wasser schwer lösliches, aus heissem Wasser in glänzenden Prismen anschiessendes Salz, $(CH_3)AgSeO_3$. — Beim Verdunsten der methylselenigen Säure mit Salzsäure bleiben durchsichtige, zerfliessliche Prismen — vielleicht $(CH_3)HSeO_3, HCl$ —, die zwischen 88° und 90° unter Zersetzung schmelzen und mit Basen in ein Chlormetall und ein methylselenigsaures Salz zerfallen.

Selenäthyl, $(C_2H_5)_2Se$. (Löwig 1836. Joy 1853. Ann. 86, 351.) — Selenkalium wird mit einer concentrirten Lösung von äthylschwefelsaurem Kalium (oder mit Oxalsäure-Aethyläther) destillirt. Das Selenäthyl geht mit den Wasserdämpfen als blassgelbes, widerlich riechendes Liquidum über, welches schwerer als Wasser ist und sich nicht damit mischt. Von Salpetersäure wird es unter Stickoxydentwickelung gelöst und die Lösung scheidet auf Zusatz von Salzsäure ein blassgelbes, geruchloses Liquidum ab, das Selenäthylchlorür, $(C_2H_5)_2SeCl_2$. Dieses wird von Ammoniak in Chlorammonium und Selenäthyloxychlorür übergeführt, die man mit absolutem Alkohol trennt, woraus das Oxychlorür in farblosen Würfeln krystallisirt.

Ein Selenmercaptan, C_2H_6Se, entsteht, wenn Kaliumselenhydrat mit äthylschwefelsaurem Salz destillirt wird. (Siemens 1847. Ann. 61, 360.) Es geht bei dieser Operation zugleich mit Selenäthyl über, von dem es durch fractionirte Destillation getrennt wird. — Es ist ein farbloses, dünnes Liquidum, von unangenehmem Geruch, schwerer als Wasser, siedet bei niedrigerer Temperatur als Selenäthyl (weit unter 100°) und giebt mit Quecksilberoxyd einen gelben,

leicht schmelzbaren Körper (C_2H_5HgSe ?), der sich aus heissem Weingeist amorph abscheidet.

Tellurverbindungen der Alkohole.

§. 71. Die Verbindungen des Tellurs mit den Alkoholradicalen sind dem Schwefeläthyl, $(C_2H_5)_2S$, analog zusammengesetzt und besitzen basische Eigenschaften. — Man hat sie durch Destillation concentrirter Lösungen von Tellurkalium und ätherschwefelsauren Salzen dargestellt. Das Tellurkalium bereitet man aus 1 Th. Tellurpulver mit der Kohle von 10 Th. Weinstein, die in einer Porzellanretorte zum Rothglühen erhitzt werden, bis kein Kohlenoxyd mehr entweicht, was nach etwa 3 bis 4 Stunden der Fall ist; an den Hals der Retorte befestigt man ein Glasrohr, welches in ein grosses, mit trockner Kohlensäure gefülltes Gefäss taucht, damit die Retorte sich beim Erkalten mit Kohlensäure füllt. Nach vollständigem Erkalten giesst man eine Lösung des ätherschwefelsauren Salzes (Kaliums) in vorher ausgekochtem Wasser in die Retorte, verschliesst dieselbe, erwärmt sie einige Zeit auf 40° bis 50° und giesst endlich den Inhalt in einen mit Kohlensäure gefüllten Kolben, in welchem er der Destillation unterworfen wird. Die Tellurverbindung destillirt mit den Wasserdämpfen über.

Die Verbindungen des Tellurs mit den Alkoholradicalen sind von Wöhler (oder unter dessen Leitung) untersucht. — Sie sind höchst widerwärtig riechende Flüssigkeiten, die unzersetzt destilliren und ein gelbes Gas liefern. An der Luft entzünden sie sich nicht, angezündet brennen sie mit hell leuchtender, bläulichweisser Flamme unter Verbreitung eines dicken Rauchs von telluriger Säure. Sie vereinigen sich mit 1 At. O (und wahrscheinlich H_2O) zu alkalisch reagirenden, dem Kali ähnlichen, nicht flüchtigen Oxyden (oder Oxydhydraten); mit Säuren bilden sie krystallisirende Salze, mit Cl_2, Br_2 und J_2 verbinden sie sich zu flüssigen oder krystallisirbaren Haloidverbindungen und diese liefern bei Behandlung mit Ammoniak krystallisirende Producte, die aus 1 At. der Haloidverbindung und 1 At. Oxyd bestehen, z. B.: $(C_2H_5)_2TeO + (C_2H_5)_2TeCl_2$.
Telluräthyl - Oxychlorür.

§. 72. Tellurmethyl, $(CH_3)_2Te$. (Wöhler und Dean 1855. Ann. 93, 233.) — Es wird durch Destillation des Tellurkaliums mit methylschwefelsaurem Barium gewonnen und ist ein blassgelbes, leicht bewegliches, knoblauchartig riechendes Liquidum. Es ist schwerer als Wasser und unlöslich darin, siedet bei 82°, besitzt ein gelbes Gas und raucht schwach an der Luft. In Salpetersäure löst es sich bei gelinder Erwärmung zu salpetersaurem Tellurmethyl, das aus der Lösung beim Verdunsten in grossen farblosen Prismen anschiesst. Aus diesem Salze werden die übrigen Verbindungen dargestellt. Salzsäure bringt in seiner Lösung einen weissen Niederschlag von Tellurmethylchlorür hervor, das aus heissem Wasser in dünnen Prismen krystallisirt, bei 97°,5 schmilzt und sich nicht ganz unzersetzt zu verflüchtigen scheint; in Alkohol ist es leicht löslich. Das Bromür gleicht dem Chlorür; es schmilzt bei 89°. Das Jodür, $(CH_3)_2TeJ_2$, mit Jodwasserstoffsäure aus dem salpetersauren Salze gefällt, ist ein citronengelber Niederschlag, der nach einigen Augenblicken zinnoberroth wird.

Es ist in heissem Wasser und heissem Alkohol löslich und krystallisirt daraus in zinnoberrothen Prismen, welche sich bei 130° unter Bildung von Jodtellur zersetzen. — Aus diesen Verbindungen wird durch Ammoniak nicht das Tellurmethyloxyd erhalten, sondern eine Verbindung, die z. B. aus dem Chlorür dargestellt $(CH_3)_2TeCl_2 + (CH_3)_2Te\Theta$ (Tellurmethyl-Oxychlorür) zusammengesetzt ist und in farblosen Krystallen anschiesst. Das Tellurmethyloxyd (oder Oxydhydrat) entsteht beim Vermischen des Chlorürs oder Jodürs mit überschüssigem Silberoxyd und bleibt beim Verdunsten des Filtrats als undeutlich krystallinische, zerfliessliche, geruchlose Masse zurück; es entwickelt aus Salmiak Ammoniak, bringt in Kupferlösung einen blauen Niederschlag hervor und wird von schwefliger Säure sogleich unter Abscheidung von Tellurmethyl reducirt.

Telluräthyl, $(C_2H_5)_2Te$. (Wöhler 1840. Ann. 35, 112; 84, 69. Mallet, Ann. 79, 223.) — Es ist ein rothgelbes, widerlich riechendes Liquidum, das in Wasser untersinkt.

Das Oxyd (oder Oxydhydrat) ist noch nicht rein erhalten; zersetzt man das Chlorür mit Silberoxyd oder das schwefelsaure Salz mit Barytwasser, so riecht die Lösung beim Eindampfen fortwährend nach Telluräthyl und es bleibt zuletzt eine syrupdicke, alkalisch reagirende Masse, die plötzlich unter Aufbrausen Gas entwickelt. — Telluräthylchlorür, $(C_2H_5)_2TeCl_2$, mit Salzsäure aus der Lösung des Telluräthyls in Salpetersäure gefällt, ist ein farbloses, unangenehm riechendes Oel, das unzersetzt destillirt. Das Bromür ist ein blassgelbes Oel, das Jodür bei 50° ein orangegelbes Liquidum, unter dieser Temperatur fest. Die drei letzten Verbindungen werden von Ammoniak zersetzt unter Bildung von $(C_2H_5)_2TeCl_2 + (C_2H_5)_2Te\Theta$ u. s. w., welche
Telluräthyl-Oxychlorür.
in Prismen krystallisiren und in heissem Wasser und in heissem Alkohol löslich sind. — Aus dem Oxychlorür gewinnt man mit schwefelsaurem oder oxalsaurem Silber schwefelsaures oder oxalsaures Telluräthyl.

Zusammengesetzte Aether.

§. 73. Es sollen hier nur die zusammengesetzten Aether durchgenommen werden, in welchen das Radical einer anorganischen Säure vorkommt. — Hinsichtlich der allgemeinen Eigenschaften vergleiche man die in der Einleitung über diese Verbindungen gegebene kurze Charakteristik; später wird derselbe Gegenstand ausführlicher behandelt werden.

1. Aether der einbasischen Säuren.

Salpetersäure-Methyläther, $\left.\begin{matrix}N\Theta_2\\CH_3\end{matrix}\right\}\Theta$. — Er ist in geringer Menge, aber noch nicht vollkommen rein von Dumas und Peligot (Ann. 15, 26) bei Destillation von 2 Th. Salpeter und einem Gemisch von 5 Th. Holzgeist und 10 Th. Schwefelsäure erhalten worden. Die

Destillation beginnt ohne Anwendung äusserer Wärme und in der stark gekühlten Vorlage sammelt sich der Aether in geringer Menge unter Wasser. Er ist farblos, siedet bei 66°, besitzt bei 20° das spec. Gew. 1,182, riecht schwach ätherisch und zersetzt sich beim Erwärmen mit weingeistigem Kali rasch unter Abscheidung von Salpeterkrystallen. Mit weingeistigem Ammoniak auf 100° erhitzt entsteht salpetersaures Methylamin.

Salpetersäure-Aethyläther, $\left.\begin{matrix}NO_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$. — Dieser Aether entsteht nicht aus Salpetersäure und Weingeist, man mag sie in niedriger oder höherer Temperatur auf einander einwirken lassen, sondern das Hauptproduct der Zersetzung ist dann Aethylnitrit (Salpetrigsäureäther). — Bringt man aber, wie Millon 1843 (J. f. prakt. Ch. 30, 370) fand, noch einen Körper hinzu, der die salpetrige Säure augenblicklich zersetzt, so wird Salpetersäureäther erhalten. — Man destillirt 120 bis 150 Gr. einer Mischung von 1 Vol. Salpetersäure (1,4 spec. Gew.) und 2 Vol. Weingeist nach Zusatz von 1 bis 2 Gr. Harnstoff; grössere Mengen der Mischung darf man nicht destilliren, um Explosionen zu vermeiden. — Der getrocknete und rectificirte Salpetersäureäther ist farblos, riecht angenehm, schmeckt süss, besitzt bei 0° das spec. Gew. 1,1322 und siedet bei 86°; er brennt mit weisser Flamme und sein über den Siedepunkt erhitzter Dampf explodirt bei Berührung mit einem brennenden Körper. In Wasser ist er unlöslich, von weingeistigem Kali wird er unter Salpeterbildung zersetzt, mit weingeistigem Ammoniak auf 100° erwärmt entsteht salpetersaures Aethylamin und Schwefelammonium zerlegt ihn unter Wärmeentwickelung in Mercaptan, Ammoniak und Wasser:

$$C_2H_5NO_3 + 5H_2S = C_2H_6S + NH_3 + 3H_2O + 4S.$$

Salpetersäure-Butyläther, $\left.\begin{matrix}NO_2\\C_4H_9\end{matrix}\right\}O$. — Wird nach Wurtz (Ann. 93, 120) durch Uebergiessen eines Gemisches von salpetersaurem Silber und Harnstoff mit Jodbutyl gewonnen. Der ohne Anwendung äusserer Wärme übergehende Aether ist farblos, schwerer als Wasser, siedet bei 130° und brennt mit blauer Flamme; sein Dampf detonirt nicht beim Erhitzen.

Salpetersäure-Amyläther, $\left.\begin{matrix}NO_2\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}O$. — Er ist von Hofmann (Ann. 68, 332) durch Destillation von 30 Gr. starker Salpetersäure, 10 Gr. salpetersaurem Harnstoff und 40 Gr. Amylalkohol dargestellt und ist eine nach Wanzen riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die bei 148° siedet und bei 10° das spec. Gew. 0,994 besitzt.

2. Aether der mehrbasischen Säuren.

Schwefelsäure-Methyläther, $\begin{matrix}\left.CH_3\right\}O\\SO_2\\\left.CH_3\right\}O\end{matrix}$. — Von Dumas und Peligot 1835 (Ann. 15, 22) dargestellt.

Entweder wird Holzgeist mit 8 bis 10 Th. concentrirter Schwefelsäure destillirt, oder Methyläther mit Schwefelsäureanhydrid zusammengebracht. — Dieser Aether ist ein farbloses, knoblauchartig riechendes, bei 188° siedendes Oel, von 1,324 spec. Gew. bei 22°; er löst sich nicht im Wasser, wird aber von demselben in der Wärme schnell in Holzgeist und Methylschwefelsäure zerlegt. Wässriges Ammoniak zersetzt ihn unter starker Wärmeentwickelung in Holzgeist und Sulfamethylan, welches beim Verdunsten der Lösung im Vacuum in grossen zerfliesslichen Krystallen bleibt:

$$\left.\begin{matrix}CH_3\}O\\SO_2\\CH_3\}O\end{matrix}\right. + NH_3 = \left.\begin{matrix}H\\H\\SO_2\end{matrix}\right\}N \atop CH_3\}O + CH_4O.$$

Sulfamethylan.

Schwefelsäure-Aethyläther, $\begin{matrix}C_2H_5\}O\\SO_2\\C_2H_5\}O\end{matrix}$. — Er wurde 1848 von Wetherill (Ann. 66, 117) entdeckt.

In mit Eis gekühlten Aether leitet man die Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid, schüttelt die syrupartig gewordene Flüssigkeit mit Aether und Wasser, hebt die ätherische Lösung ab, befreit sie mit Kalkmilch und Wasser von aller Säure, verdunstet den Aether in gelinder Wärme und trocknet im Vacuum über Schwefelsäure. — Der Schwefelsäureäther ist farblos, dickflüssig, riecht pfeffermünzartig, besitzt das spec. Gew. 1,12 und zersetzt sich schon bei 130° und 140°. Von Wasser wird er in der Kälte langsam, in der Wärme schneller in Weingeist und Aethylschwefelsäure (und Isäthionsäure?) zerlegt, mit trocknem Ammoniakgas bildet er unter Wärmeentwickelung sulfäthaminsaures Ammonium (Strecker, Ann. 75, 46):

$$2\,C_4H_{10}SO_4 + 2\,NH_3 = C_8H_{22}(NH_4)NS_2O_8.$$

Sulfäthaminsaures Ammonium.

Dieses Ammoniumsalz krystallisirt in zerfliesslichen Blättern und entwickelt beim Kochen mit Wasser und kohlensaurem Barium Ammoniak, dann auf Zusatz von Kali bei der Destillation Aethylamin. Die Lösung der freien Sulfäthaminsäure zersetzt sich beim Abdampfen.

Methylschwefelsäure, $\begin{matrix}CH_3\}O\\SO_2\\H\}O\end{matrix}$. — Diese, von Dumas und Peligot (Ann. 15, 1) entdeckte Säure bildet sich beim Vermischen von 1 Th. Holzgeist mit 2 Th. Schwefelsäure; man verdünnt nach dem Erkalten mit Wasser und sättigt mit einer Base, deren schwefelsaures Salz unlöslich ist (mit Bleiweiss, kohlensaurem Barium oder Aetzkalk), zersetzt das Filtrat durch eine genau hinreichende Menge Schwefelsäure (oder Schwefelwasserstoff beim Blei), verdunstet zuerst in gelinder Wärme und zuletzt im Vacuum. — Die Methylschwefelsäure krystallisirt in farblosen, leicht veränderlichen Nadeln, bildet mit den Basen leicht lösliche Salze, die häufig zur Darstellung anderer Methyläther benutzt werden. — Das Kaliumsalz, $2(CH_3KSO_4) + H_2O$, krystallisirt in zerfliesslichen Tafeln, die bei der Destillation Schwefelsäure-Methyläther liefern. Das Bariumsalz besteht aus sehr löslichen Tafeln.

Aethylschwefelsäure, $\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ SO_2 \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O \\ O \end{matrix}$. — Obgleich schon 1800 von Dabit entdeckt, wurde doch erst 1819 von Sertürner ihre Existenz mit Sicherheit dargethan; später ist sie von vielen Chemikern untersucht worden. — Die Aethylschwefelsäure entsteht sogleich, wenn Weingeist und concentrirte Schwefelsäure so rasch vermischt werden, dass starke Wärmeentwickelung stattfindet; giesst man sie aber langsam unter Vermeidung merklicher Temperaturerhöhung zusammen, so bildet sich die Säure erst nach längerem Stehen oder beim Erhitzen auf 100°. Nie wird aller Weingeist oder alle Schwefelsäure zur Bildung von Aethylschwefelsäure verwandt, man mag von dem einen oder andern Bestandtheil einen noch so grossen Ueberschuss nehmen; am besten wendet man auf 1 Th. Weingeist 2 Th. Schwefelsäure an. — Elayl wird von concentrirter Schwefelsäure absorbirt unter Bildung von Aethylschwefelsäure, wie schon 1825 und 1826 von Faraday und Hennel angegeben und in neuerer Zeit von Berthelot (Ann. 94, 78) bestätigt wurde. — Die Darstellung der freien Säure geschieht wie die der Methylschwefelsäure. — Die Aethylschwefelsäure ist ein wasserhelles, öliges Liquidum, das in Wasser und Weingeist in jedem Verhältniss, in Aether nicht löslich ist, beim Aufbewahren und beim Erwärmen sich zersetzt und auch beim Kochen in wässriger Lösung in Weingeist und Schwefelsäure zerfällt. Alle Salze der Aethylschwefelsäure sind löslich; sehr viele zersetzen sich schon beim Abdampfen ihrer wässrigen Lösung, nur die mit alkalischer Basis können in der Wärme unverändert zur Trockne gebracht werden.

Das Kaliumsalz, $C_2H_5KSO_4$, krystallisirt in grossen Tafeln, die in Wasser und heissem Weingeist leicht, in kaltem Weingeist schwer löslich sind; wird die Lösung dem galvanischen Strom ausgesetzt, so scheidet sich am + Pol Aethylschwefelsäure, am — Pol Kali ab. — Das Bariumsalz, $C_2H_5BaSO_4 + H_2O$, bildet grosse, leicht lösliche Tafeln, die sich bei gelindem Erwärmen unter Abscheidung von schwefelsaurem Barium zersetzen.

Butylschwefelsäure, $\left.\begin{matrix} C_4H_9 \\ SO_2 \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O \\ O \end{matrix}$, ist von Wurtz (Ann. 93, 122) durch Vermischen des Butylalkohols mit Schwefelsäure dargestellt, aber nicht im isolirten Zustande untersucht. — Das Kaliumsalz, $C_4H_9KSO_4$, krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, die leicht in Wasser, wenig in kaltem Weingeist löslich sind. Das Bariumsalz, $C_4H_9BaSO_4 + H_2O$, bildet leicht lösliche, fettig anzufühlende Blätter, die bei 100° oder im Vacuum das Krystallwasser verlieren.

Amylschwefelsäure, $\left.\begin{matrix} C_5H_{11} \\ SO_2 \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O \\ O \end{matrix}$. — Sie ist von Cahours 1839 entdeckt und von ihm und von Kekulé (Ann. 75, 275) untersucht. Die Darstellung ist wie bei den übrigen Aetherschwefelsäuren. — Möglichst concentrirt, ist die Amylschwefelsäure ein farbloser Syrup, der sich beim Kochen oder im Vacuum in Amylalkohol und Schwefel-

säure zerlegt. Die Salze sind löslich in Wasser und zersetzen sich in trockner Form oder in Lösung mit der Zeit von selbst. — Das Kaliumsalz, $2(C_5H_{11}KSO_4) + H_2O$, bildet concentrisch vereinigte Nadeln, die bei 100° das Krystallwasser verlieren und sich bei 170° zersetzen. Das Bariumsalz, $C_5H_{11}BaSO_4 + H_2O$, krystallisirt in glänzenden Tafeln, die sich schon bei 95° oder beim Kochen ihrer Lösung zersetzen. Das Bleisalz, $2(C_5H_{11}PbSO_4) + H_2O$, krystallisirt in Warzen; die Lösung reagirt sauer, wird bei Digestion mit Bleioxyd neutral nud hinterlässt beim Verdunsten eine farblose Masse, die $C_5H_{11}PbSO_4, PbHO$ zusammengesetzt ist.

Caprylschwefelsäure, $\begin{matrix} C_8H_{17}\} O \\ SO_2 \\ H\} O \end{matrix}$. (Bouis 92, 397.) — Die aus dem Bleisalz mit Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure bleibt beim Verdunsten im Vacuum als farblose, syrupdicke, in Wasser und Weingeist leicht lösliche Flüssigkeit, deren Lösung sich beim Kochen zersetzt. — Das Bariumsalz, $2(C_8H_{17}BaSO_4) + 3H_2O$, ist leicht löslich und zersetzt sich bei 100° und beim Verweilen im Vacuum.

Cetylschwefelsäure, $\begin{matrix} C_{16}H_{33}\} O \\ SO_2 \\ H\} O \end{matrix}$. — Nur das Kaliumsalz, $C_{16}H_{33}KSO_4$, ist von Dumas und Peligot (1836) dargestellt, nicht die isolirte Säure. Man erwärmt Cetylalkohol im Wasserbade mit concentrirter Schwefelsäure, löst das Product in Weingeist, neutralisirt mit weingeistigem Kali und verdunstet die vom schwefelsauren Kalium filtrirte Flüssigkeit, woraus sich das cetylschwefelsaure Salz in Blättchen abscheidet.

Schwefligsäure-Methyläther, $\begin{matrix} CH_3\} O \\ SO \\ CH_3\} O \end{matrix}$. (Carius, Ann. 110, 216.) — Er wird aus Halbchlorschwefel und überschüssigem vollkommen wasserfreiem Methylalkohol dargestellt (vergl. Schwefligsäure-Aethyläther). — Farblose, angenehm wie der entsprechende Aethyläther riechende Flüssigkeit, die bei 16°,2 das specifische Gewicht 1,0456 besitzt und bei 121°,5 siedet. Von Wasser wird sie rasch unter Bildung schwefliger Säure zersetzt.

Schwefligsäure-Aethyläther, $\begin{matrix} C_2H_5\} O \\ SO \\ C_2H_5\} O \end{matrix}$. — Er wurde 1845 von Ebelmen und Bouquet (J. f. prakt. Ch. 38, 223) entdeckt und darauf von Carius (Ann. 106, 311) untersucht. — Man lässt zu Halbchlorschwefel (S_2Cl_2) in kleinen Portionen absoluten Alkohol im Ueberschuss fliessen, digerirt einige Zeit, giesst die Flüssigkeit vom ausgeschiedenen Schwefel ab und gewinnt daraus durch fractionirte Destillation den Schwefligsäure-Aethyläther. Die Zersetzung erfolgt nach der §. 46a gegebenen Gleichung.

Der Schwefligsäure-Aethyläther ist eine ätherisch nach Pfeffermünzöl riechende Flüssigkeit, von 1,085 spec. Gew. bei 16° und bei 160° siedend; er löst sich nicht in Wasser, wird aber bei längerer Einwirkung desselben unter Entwickelung schwefliger Säure zersetzt. Nach dem Vermischen mit überschüssigem absolutem Weingeist giebt er auf

Zusatz einer zur vollständigen Zersetzung unzureichenden Menge alkoholischer Kalilauge einen Niederschlag von äthylschwefligsaurem Kalium. Die Lösung des schwefligsauren Aethyläthers mit trocknem Ammoniak gesättigt und längere Zeit auf 110° bis 120° im zugeschmolzenen Rohr erhitzt, setzt Krystalle von schwefligsaurem Ammonium ab und in der Lösung ist neben Ammoniak Aethylamin. — Wird das Chlorür der äthylschwefligen Säure mit Methylalkohol oder Amylalkohol auf 110° bis 120° im zugeschmolzenen Rohr erhitzt, so entweicht beim Oeffnen Chlormethyl und schweflige Säure und beim Verdunsten bleibt ein syrupartiger, leicht verkohlender Rückstand. Setzt man aber das Chlorür der äthylschwefligen Säure zu einer Lösung von Natriummethylat oder Natriumamylat in Holzgeist oder Fuselöl, so fällt Chlornatrium und aus der überstehenden Flüssigkeit erhält man bei fractionirter Destillation Schwefligsäure-Methyl-Aethyläther oder Schwefligsäure-Amyl-Aethyläther.

Schwefligsäure-Methyl-Aethyläther, $\left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}H_3\\ S\Theta\\ \text{Ꞓ}_2H_5\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta\\ \\ \Theta\end{matrix}$, ist eine bei 140° bis 141°,5 siedende, angenehm riechende Flüssigkeit von 1,0675 spec. Gew. bei 18° (bezogen auf Wasser von 4°,1).

Schwefligsäure-Amyl-Aethyläther, $\left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}_2H_5\\ S\Theta\\ \text{Ꞓ}_5H_{11}\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta\\ \\ \Theta\end{matrix}$, muss im Kohlensäurestrom von überschüssigem Amylalkohol befreit werden und bleibt als ölige, zwischen 210° und 225° unter Zersetzung siedende Flüssigkeit. (Carius, Ann. 111, 102.)

Schwefligsäure-Amyläther, $\left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}_5H_{11}\\ S\Theta\\ \text{Ꞓ}_5H_{11}\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta\\ \\ \Theta\end{matrix}$. (Carius und Fries, Ann. 109, 1.) — Halbchlorschwefel wird mit überschüssigem Amylalkohol vermischt, die Mischung längere Zeit zur Abscheidung des Schwefels bei niedriger Temperatur stehen gelassen und die abgegossene Flüssigkeit destillirt, indem man von 150° an die Destillation in einem Strom trocknen Wasserstoffgases ausführt. — Der Schwefligsäure-Amyläther ist nach dem Waschen mit kohlensaurem Natrium und Wasser und Trocknen im Vacuum über Kalk eine farblose ölige Flüssigkeit, die im Wasserstoffstrome zwischen 220° bis 250° unter theilweiser Zersetzung siedet.

Aetherschweflige Säuren, $\left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}_nH_{2n+1}\\ S\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta\\ \\ \Theta\end{matrix}$.

Diese Säuren entstehen beim Kochen der Mercaptane, Bisulfüre und Sulfocyanüre der Alkohole mit Salpetersäure und bleiben beim Verdunsten ihrer Lösungen als syrupartige, zuweilen krystallisirende Massen zurück, die ziemlich hohe Temperatur ohne Zersetzung ertragen können. — Das Kaliumsalz entsteht, wenn die neutralen Schwefligsäureäther mit einer zur vollständigen Zersetzung unzureichenden Menge alkoholischer Kalilauge vermischt werden. — Auffallend ist die Beständigkeit dieser Säuren, während

die neutralen Aether sehr leicht durch Alkalien oder schon durch Wasser in schweflige Säure und den Alkohol zerlegt werden; möglicherweise sind die durch Oxydation aus den Mercaptanen und Sulfocyansäureäthern entstehenden Säuren nicht die sauren Aether der schwefligen Säure, sondern besitzen eine durch die Formel $\left.\begin{matrix} C_n H_{2n+1} \\ SO_2 \\ H \end{matrix}\right\} O$ ausgedrückte Constitution.

Methylschweflige Säure, $\left.\begin{matrix} CH_3 \\ SO \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O \\ \\ O \end{matrix}$. — Sie wurde 1845 von Kolbe (Ann. 54, 174) aus ihren Chlorsubstituten mittelst Kaliumamalgam oder dem galvanischen Strom und von Muspratt (Ann. 65, 259) durch Oxydation des Sulfocyanmethyls und Methylbisulfürs mit Salpetersäure erhalten. — Möglichst concentrirt ist die Säure ein dicker Syrup, der über 130⁰ zersetzt wird und mit den Metallen lösliche und krystallsirbare Salze bildet. Das Bariumsalz schiesst in rhombischen Tafeln an, die sich an der Luft nicht verändern. Das Silbersalz, CH_3AgSO_3, krystallisirt in durchsichtigen Blättchen, die sich am Sonnenlicht wenig verändern.

Die Chlorsubstitute der methylschwefligen Säure werden aus der schon 1813 von Berzelius und Morcet entdeckten Verbindung $\left.\begin{matrix} CCl_3 \\ SO \\ Cl \end{matrix}\right\} O$ — Chlorür der trichlormethylschwefligen Säure —, welche bei Behandlung des Schwefelkohlenstoffs mit feuchtem Chlorgas sich bildet, erhalten. — Schwefelkohlenstoff bringt man in eine verschliessbare Flasche zu einer Mischung von Salpetersäure und Salzsäure, setzt die Flasche dem Sonnenlichte aus und unterwirft nach einigen Tagen den Inhalt der Destillation, wobei mit den Wasserdämpfen weisse Krystalle übergehen. Diese sind das Chlorür der trichlormethylschwefligen Säure. — Sie riechen penetrant, reizen die Augen zu Thränen, lösen sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, schmelzen bei 135⁰ und sieden bei 170⁰; ihre Dampfdichte ist 7,43 gefunden. Bei anhaltendem Erhitzen mit Weingeist wird es fast vollständig in Chlorkohlenstoff, C_2Cl_4, und schweflige Säure zerlegt. — Beim Kochen mit Kali oder Baryt entstehen Chlormetalle und Salze der trichlormethylschwefligen Säure. Wird Baryt angewandt, so dampft man zur Trockne und zieht den Rückstand mit kochendem absolutem Alkohol aus, der Chlorbarium ungelöst lässt und beim Verdunsten farblose Blättchen des Bariumsalzes, $2(CCl_3BaSO_3) + H_2O$, liefert. Aus der wässrigen Lösung dieses Salzes wird das Barium mit Schwefelsäure gefällt und das Filtrat verdunstet, welches die trichlormethylschweflige Säure in kleinen farblosen, zerfliesslichen Säulen hinterlässt.

Wird die wässrige Lösung dieser Säure mit Kaliumamalgam (1 K auf 100 Hg) zusammengebracht, so entstehen unter starker Wärmeentwickelung Chlorkalium, Kali, und je nach der Dauer der Einwirkung oder der Menge des Amalgams die Kaliumsalze der bichlormethylschwefligen, chlormethylschwefligen oder methylschwefligen Säure.

Die bichlormethylschweflige Säure, $\begin{matrix}\left.\begin{matrix}CHCl_2\\SO\end{matrix}\right\}O\\\left.H\right\}O\end{matrix}$, wird am leichtesten durch Lösen von Zink in der trichlormethylschwefligen Säure gewonnen, wobei kein Wasserstoff frei wird. Das Zinksalz fällt man mit kohlensaurem Kalium aus, verdampft das Filtrat zur Trockne, entzieht dem Rückstande mit kochendem Weingeist das bichlormethylschwefligsaure Kalium, $CHCl_2KSO_3$, zerlegt diese Lösung mit Schwefelsäure und gewinnt beim Verdunsten der filtrirten Flüssigkeit die bichlormethylschweflige Säure in kleinen zerfliesslichen Säulen, die sich über 140° zersetzen. — Das Chlorür dieser Säure, $\begin{matrix}\left.\begin{matrix}CHCl_2\\SO\end{matrix}\right\}O\\\left.Cl\right\}\end{matrix}$, entsteht aus dem Chlorür der trichlormethylschwefligen Säure, wenn durch dessen weingeistige Lösung anhaltend schweflige Säure geleitet wird; die Lösung zersetzt sich beim Abdampfen, liefert aber beim Kochen mit Kali Chlorkalium und das Kaliumsalz der bichlormethylschwefligen Säure, und setzt beim Behandeln mit Chlorgas wieder Krystalle des Chlorürs der trichlormethylschwefligen Säure ab.

Die chlormethylschweflige Säure, $\begin{matrix}\left.\begin{matrix}CH_2Cl\\SO\end{matrix}\right\}O\\\left.H\right\}O\end{matrix}$, wird erhalten, wenn durch die saure Lösung der trichlormethylschwefligen Säure anhaltend ein galvanischer Strom mittelst amalgamirter Zinkplatten geleitet wird; die Flüssigkeit wird mit kohlensaurem Kalium gesättigt, zur Trockne verdunstet, dem Rückstand mit kochendem Weingeist das chlormethylschwefligsaure Kalium, CH_2ClKSO_3, entzogen und dieses mit Schwefelsäure zersetzt. Die Lösung der chlormethylschwefligen Säure hinterläast beim Verdunsten eine dickliche Flüssigkeit, die sich erst über 140° zersetzt. — Wird durch eine alkalisch reagirende Lösung dieser Säure anhaltend der galvanische Strom geleitet, so wird auch das letzte Atom Cl durch H substituirt und methylschweflige Säure gebildet.

Die Salze dieser gechlorten methylschwefligen Säuren zeigen beim Erhitzen verschiedenes Verhalten: die der chlormethylschwefligen Säure entwickeln schweflige Säure, Wasser, aber keine Salzsäure; die der bichlormethylschwefligen Säure schweflige Säure und Salzsäure und die der trichlormethylschwefligen Säure schweflige Säure und Carbonylchlorür; alle hinterlassen ein Chlorür.

Aethylschweflige Säure, $\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_2H_5\\SO\end{matrix}\right\}O\\\left.H\right\}O\end{matrix}$. — Sie wurde 1839 von Löwig und Weidmann (Pogg. Ann. 47, 153; 49, 329) entdeckt und später von H. Kopp (Ann. 35, 346) untersucht. — Man kocht Aethylmercaptan oder Sulfocyansäure-Aethyläther mit Salpetersäure, verdunstet im Wasserbade, behandelt den Rückstand mit kochendem Wasser und kohlensaurem Blei und fällt aus dem Filtrat mit Schwefelwasserstoff das Blei. — Die Lösung der Säure kann ohne Zersetzung im Wasserbade zum Syrup verdun-

stet werden und setzt dann an einem kühlen Orte Krystalle ab. Die Säure ist geruchlos, zerfliesslich, leicht löslich in Weingeist und entwickelt erst in sehr hoher Temperatur schweflige Säure und Schwefelsäure. Ihre Salze sind alle leicht löslich und zersetzen sich erst bei sehr starkem Erhitzen.

Das Kaliumsalz, $Є_2H_5KSΘ_3$, bildet zerfliessliche Blättchen. Wird es mit trocknem äthylschwefelsaurem Kalium gemengt und destillirt, so geht kein neutraler Schwefelsäure-Aethyläther über. Das Bariumsalz, $2(Є_2H_5BaSΘ_3) + H_2Θ$, krystallisirt in Tafeln, die in Wasser leicht, in Weingeist wenig löslich sind und bei 100° das Krystallwasser verlieren. Das Bleisalz, $Є_2H_5PbSΘ_3$, besteht aus farblosen, in Wasser und Weingeist löslichen Blättchen.

Destillirt man das äthylschwefligsaure Natrium mit Phosphoroxychlorid, so geht das Chlorür der äthylschwefligen Säure, $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}Є_2H_5\\SΘ\end{matrix}\right\}Θ\\ \left.\begin{matrix}Cl\end{matrix}\right\}\end{matrix}\right.$, über; es ist ein farbloses, schwach riechendes, in Wasser nicht, in Weingeist leicht lösliches Liquidum, das bei 171° siedet und mit Kali äthylschwefligsaures Kalium und Chlorkalium bildet. Mit den Natriumalkoholaten zerlegt es sich in Chlornatrium und die neutralen Schwefligsäure-Aether.

Amylschweflige Säure, $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}Є_5H_{11}\\SΘ\end{matrix}\right\}Θ\\ \left.\begin{matrix}H\end{matrix}\right\}Θ\end{matrix}\right.$. — Sie wurde von Erdmann und Gerathewohl (J. f. prakt. Ch. 34, 447) und von Medlock (Ann. 69, 224) untersucht. — Nach Verdunsten ihrer wässrigen Lösung bleibt sie als eigenthümlich riechender, zerfliesslicher, nicht krystallisirender Syrup. Alle Salze sind löslich. — Das Bariumsalz, $Є_5H_{11}BaSΘ_3$, krystallisirt in Blättchen, die auf Wasser rotiren und eine sehr hohe Temperatur ohne Zersetzung ertragen. Das Bleisalz, $Є_5H_{11}PbSΘ_3$, schiesst in Blättchen an.

Phosphorsäureäther.

Monomethylphosphorsäure, $\left.\begin{matrix}PΘ\\(ЄH_3)H_2\end{matrix}\right\}Θ_3$, entsteht zugleich mit Bimethylphosphorsäure, $\left.\begin{matrix}PΘ\\(ЄH_3)_2H\end{matrix}\right\}Θ_3$, wenn man in kalt gehaltenes Phosphoroxychlorid Holzgeist tropfen lässt. Nach beendigter Einwirkung erhitzt man zur Entfernung der Salzsäure und des Holzgeistes mehrere Stunden im Wasserbade, verdünnt den Syrup mit Wasser, sättigt mit Kalk und verdunstet das Filtrat. Es scheidet sich zuerst das Calciumsalz der ersten Säure, $\left.\begin{matrix}PΘ\\(ЄH_3)Ca_2\end{matrix}\right\}Θ_3 + 2H_2Θ$, in glänzenden Blättchen ab, und Aether-Weingeist fällt aus der concentrirten Mutterlauge das Calciumsalz der zweiten Säure, $\left.\begin{matrix}PΘ\\(ЄH_3)_2Ca\end{matrix}\right\}Θ_3$, das in warzigen Drusen anschiesst. Die Salze der Monomethylphosphorsäure sind in Wasser schwerer löslich, als die der Bimethylphosphorsäure, die Salze der letztern können aus ihrer concentrirten wässrigen Lösung mit Weingeist und Aether gefällt werden. (Schiff, Ann. 102, 334.)

Phosphorsäure-Aethyläther, $\left.\begin{matrix} P\Theta \\ (\text{Є}_2\,H_5)_3 \end{matrix}\right\}\Theta_3$, erhält man nach Clermont (Ann. 91, 376) durch Erhitzen des phosphorsauren Silbers mit Jodäthyl auf 100°, Ausziehen der Masse mit Aether, Verdunsten der ätherischen Lösung und Destillation des Rückstandes im Vacuum bei 140°. Es ist eine farblose eigenthümlich riechende Flüssigkeit, die in Wasser mit saurer Reaction löslich ist. — Vögeli (Ann. 69, 180) stellte den Phosphorsäure-Aethyläther durch Erhitzen des biäthylphosphorsauren Bleies auf 200° dar, bekam ihn jedoch nicht vollkommen rein; der Siedepunkt wurde einmal bei 142°,5 gefunden. Die Zersetzung des biäthylphosphorsauren Bleies erfolgt nach der Gleichung:

$$2\left.\begin{matrix} P\Theta \\ (\text{Є}_2H_5)_2Pb \end{matrix}\right\}\Theta_4 = \left.\begin{matrix} P\Theta \\ (\text{Є}_2H_5)\,Pb_2 \end{matrix}\right\}\Theta_4 + \left.\begin{matrix} P\Theta \\ (\text{Є}_2H_5)_3 \end{matrix}\right\}\Theta_4.$$

Biäthylphosphorsaures Blei.	Aethylphosphorsaures Blei.	Phosphorsäure-Aethyläther.

Pyrophosphorsäure-Aethyläther, $\left.\begin{matrix} \overset{'''}{P}\Theta \\ \overset{'''}{P}\Theta \\ (\text{Є}_2\,H_5)_4 \end{matrix}\right\}\Theta_5$, nach Clermont aus pyrophosphorsaurem Silber und Jodäthyl bereitet, ist nach dem Erhitzen auf 140° im Vacuum eine zähflüssige, in Wasser, Weingeist und Aether lösliche Masse.

Aethyl-Phosphorsäure, $\left.\begin{matrix} P\Theta \\ (\text{Є}_2\,H_5)H_2 \end{matrix}\right\}\Theta_3$. — Sie wurde schon 1820 von Lassaigne entdeckt, aber erst von Pelouze (Ann. 6, 129), Liebig (Ann. 6, 149) und Vögeli (Ann. 69, 180) näher untersucht. — Gleiche Theile glasiger Phosphorsäure und 95procentigen Alkohols werden einige Minuten auf etwa 80° erwärmt, nach 24 Stunden dann mit Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Barium neutralisirt; aus dem Filtrat erhält man beim Verdunsten äthylphosphorsaures Barium, $\left.\begin{matrix} P\Theta \\ (\text{Є}_2H_4)Ba_2 \end{matrix}\right\}\Theta_3 + 6\,H_2\Theta$, in kurzen Säulen, aus welchem mit Schwefelsäure die Aethylphosphorsäure abgeschieden wird. — Sie bleibt beim Verdunsten des Filtrats im Vacuum als syrupdickes Oel, das zuweilen einige Krystalle absetzt und beim Kochen seiner wässrigen Lösung nicht zersetzt wird. Die Salze sind in Wasser zum Theil nur schwierig löslich und zersetzen sich erst über 200°.

Biäthyl-Phosphorsäure, $\left.\begin{matrix} P\Theta \\ (\text{Є}_2\,H_5)_2\,H \end{matrix}\right\}\Theta_3$. (Vögeli l. c.) — Phosphorsäureanhydrid zerfliesst allmälig in den Dämpfen von wasserfreiem Aether und absolutem Alkohol, und der mit Wasser verdünnte Syrup giebt bei Neutralisation mit kohlensaurem Blei einen Niederschlag von phosphorsaurem und methylphosphorsaurem Blei, während biäthylphosphorsaures Blei, $\left.\begin{matrix} P\Theta \\ (\text{Є}_2H_5)_2Pb \end{matrix}\right\}\Theta_3$, beim Verdunsten des Filtrats in seideglänzenden Nadeln anschiesst. — Die mit Schwefelwasserstoff daraus abgeschiedene Biäthylphosphorsäure wird beim Verdunsten der Lösung im Vacuum als Syrup erhalten, der aber schon theilweise aus zersetzter Säure besteht. Die Zersetzung des Bleisalzes in der Wärme ist oben angegeben.

Amyl-Phosphorsäure, $\left.\begin{matrix}P\Theta\\(Є_5H_{11})H\end{matrix}\right\}\Theta_3$. (Guthrie, Ann. 99, 57.) — Syrupartige Phosphorsäure wird mit Fuselöl digerirt, nach 24 Stunden mit Wasser vermischt, mit kohlensaurem Natrium neutralisirt, im Wasserbade zur Trockne gebracht und der Rückstand mit Weingeist ausgezogen, welcher das amylphosphorsaure Kalium löst. — Die aus dem Kupfersalz mit Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure bleibt beim Verdunsten im Wasserbade als Syrup, aus dem sich nach einiger Zeit Krystallblättchen absetzen; sie ist zerfliesslich, löst sich in Weingeist, nicht in Aether. Die meisten Salze sind unlöslich oder schwer löslich. Das Silbersalz, $\left.\begin{matrix}P\Theta\\(Є_5H_{11})Ag_2\end{matrix}\right\}\Theta_3$, ist ein weisser, voluminöser Niederschlag.

Phosphorigsäureäther.

Methylphosphorige Säure, $\left.\begin{matrix}P\\(ЄH_3)H_2\end{matrix}\right\}\Theta_3$, bildet sich unter Wärmeentwickelung beim allmäligen Vermischen des Phosphorchlorürs mit Holzgeist; beim Verdunsten bleibt ein farbloser Syrup, der sich in der Wärme leicht in Holzgeist und phosphorige Säure zerlegt, in Wasser und Weingeist leicht, in Aether schwierig löslich ist. — Es sind nur Salze bekannt, in welchen 1 H durch ein Metall ersetzt ist; beim Abdampfen ihrer Lösungen findet häufig Zersetzung in Holzgeist und ein phosphorigsaures Salz Statt. So weit als möglich verdunstet, hinterlassen die Lösungen eine amorphe Masse. Das Bariumsalz ist $\left.\begin{matrix}P\\(ЄH_3)BaH\end{matrix}\right\}\Theta_3$, das Calciumsalz $\left.\begin{matrix}P\\(ЄH_3)Ca\,H\end{matrix}\right\}\Theta_3 + H_2\Theta$ zusammengesetzt. (Schiff, Ann. 103, 164.)

Phosphorigsäure-Aethyläther, $\left.\begin{matrix}P\\(Є_2H_5)_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$. Man gewinnt ihn bei Einwirkung des Phosphorchlorürs auf absoluten Weingeist oder Natriumalkoholat (Railton, Ann. 92, 348). — Vom Natriumalkoholat werden 3 Molecüle in eine Retorte mit Aether gebracht und nach und nach 1 Molecül Phosphorchlorür zugetropft. Den Aether entfernt man im Wasserbade, den Rückstand destillirt man aus dem Oelbade bei 230° und rectificirt das Destillat in einer Wasserstoffatmosphäre. — Unangenehm riechende Flüssigkeit, die in atmosphärischer Luft bei 191°, in einer Wasserstoffatmosphäre bei 188° siedet, das spec. Gew. 1,075 besitzt und sich in Wasser, Weingeist und Aether löst.

Aethylphosphorige Säure, $\left.\begin{matrix}P\\(Є_2H_5)H_2\end{matrix}\right\}\Theta_3$. — Sie entsteht beim Vermischen des Phosphorchlorürs mit wässrigem Weingeist. (Wurtz, Ann. 58, 74.) In abgekühlten Weingeist von 0,833 spec. Gew. bringt man allmälig Phosphorchlorür, erhitzt darauf zur Entfernung der Salzsäure und des Chloräthyls, sättigt die Lösung des Rückstandes mit kohlensaurem Barium, bringt das Filtrat im Vacuum zur Trockne und zieht dann mit absolutem Weingeist aus, der Chlorbarium ungelöst lässt. — Die aus dem Bariumsalz mit Schwefelsäure abgeschiedene äthylphosphorige Säure zersetzt sich sehr leicht. — Das Bariumsalz, $\left.\begin{matrix}P\\(Є_2H_5)HBa\end{matrix}\right\}\Theta_3$, ist eine amorphe zerfliessliche Masse. Das Bleisalz, $\left.\begin{matrix}P\\(Є_2H_5)HPb\end{matrix}\right\}\Theta_3$, krystallisirt in glänzenden Schuppen.

Phosphorigsäure-Amyläther, $\left.\begin{matrix}P\\(\mathrm{C}_5H_{11})_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$, aus Phosphorchlorür und Natriumamylat dargestellt, siedet in einer Wasserstoffatmosphäre bei 236° und löst sich kaum in Wasser. (Railton l. c.)

Amylphosphorige Säure, $\left.\begin{matrix}P\\(\mathrm{C}_5H_{11})H_2\end{matrix}\right\}\Theta_3$, und biamylphosphorige Säure, $\left.\begin{matrix}P\\(\mathrm{C}_5H_{11})_2H\end{matrix}\right\}\Theta_3$, bilden sich bei sehr vorsichtigem Vermischen des Phosphorchlorürs mit kalt gehaltenem Amylalkohol. (Wurtz l. c.) — Man vermischt nach beendigter Reaction mit Wasser und löst die amylphosphorige Säure durch Zusatz von verdünnter Sodalösung, während biamylphosphorige Säure ungelöst bleibt und durch Waschen mit Wasser und gelindes Erwärmen im Vacuum gereinigt wird. — Die amylphosphorige Säure ist ein geruchloses Oel, das sich im Wasser löst, von Salzsäure aus der Lösung wieder gefällt wird und sich in Berührung mit Wasser und beim Erhitzen zersetzt. Die Salze sind leicht zersetzbar.

Die biamylphosphorige Säure riecht schwach nach Fuselöl, besitzt bei 19°,5 das spec. Gew. 0,967 und kocht in hoher Temperatur unter theilweiser Zersetzung. — Sie löst sich nicht in Wasser und verdünnter Sodalösung, dagegen in einer concentrirten Sodalösung. Salze sind nicht dargestellt.

Kieselsäureäther.

Kieselsäure-Aethyläther, $\left.\begin{matrix}(\overset{''''}{Si_4})\\(\mathrm{C}_2H_5)_4\end{matrix}\right\}\Theta_4$. Diese von Ebelmen (Ann. 57, 331) entdeckte Verbindung entsteht bei Einwirkung des Chlorsiliciums auf absoluten Alkohol. — Absoluter Alkohol allmälig zu Chlorsilicium gefügt bewirkt Temperaturerniedrigung und Entwickelung von Salzsäuregas; nach Zusatz von etwas mehr Weingeist, als Chlorsilicium angewandt wurde, wird destillirt und das zwischen 165° und 166° Siedende als reiner Kieselsäureäther aufgefangen. — Er ist eine farblose, ätherisch riechende Flüssigkeit, die zwischen 165° und 168° siedet, bei 20° das spec. Gew. 0,933 und die Dampfdichte 7,32 besitzt. Er ist in Weingeist und Aether, aber nicht in Wasser löslich und wird von letzterem langsam in Weingeist und Kieselgallerte zerlegt; in feuchter Luft geht er allmälig in eine amorphe, harte, durchsichtige Kieselsäure über unter Ausstossung von Weingeistdämpfen.

Wird bei Darstellung des Kieselsäureäthers Weingeist benutzt, der etwas Wasser enthält, so geht bei der Destillation erst die vorige Verbindung über und bei 350° dann ein anderes, dickflüssiges Liquidum $\left(\left.\begin{matrix}(\overset{''''}{Si_4})\\(\mathrm{C}_2H_5)_2\end{matrix}\right\}\Theta_3\right)$ von 1,079 spec. Gew. bei 24°.

Wenig Wasser verwandelt diesen Aether in eine Verbindung $\left(\left.\begin{matrix}2(\overset{''''}{Si_4})\\(\mathrm{C}_2H_5)_2\end{matrix}\right\}\Theta_5\right)$, die bei der Destillation, nachdem bei 360° und darüber die vorige Verbindung übergegangen ist, als geschmolzene, beim Erkalten zu einem durchsichtigen Glase erstarrende Masse in der Re-

torte zurückbleibt; bei sehr starkem Erhitzen zerfällt sie in Kieselsäure und die vorige Verbindung.

Kieselsäure-Amyläther, $\left.\begin{matrix}(\overset{''''}{Si_4})\\(\text{Є}_5 H_{11})_4\end{matrix}\right\}\Theta_4$. — Die Darstellung dieses ebenfalls von Ebelmen (l. c.) entdeckten Aethers ist der des entsprechenden Aethyläthers ganz ähnlich. Er ist eine wasserhelle Flüssigkeit, welche bei 322° bis 325° siedet, bei 20° das spec. Gew. 0,868 und die Dampfdichte 11,7 besitzt. Wasser zersetzt ihn langsam.

Borsäureäther.

Borsäure-Methyläther, $\left.\begin{matrix}\overset{'''}{B}\\(\text{Є} H_3)_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$. (Ebelmen, Ann. 57, 327.) — In abgekühlten, wasserfreien Holzgeist wird Chlorborgas geleitet und nachdem sich zwei Schichten gebildet haben, die obere abgegossen und rectificirt. — Wasserhelle, dünnflüssige, durchdringend riechende Flüssigkeit, die bei 72° siedet, bei 0° das spec. Gew. 0,9551 und die Dampfdichte 3,66 besitzt. Mit Wasser zerfällt sie bald in Borsäure und Holzgeist.

Erhitzt man wasserfreie gepulverte Borsäure mit Holzgeist auf 100° und digerirt den erkalteten und zerstossenen Rückstand mit Aether, so nimmt dieser einen andern Borsäure-Methyläther auf, welcher bei Verdunstung des Aethers und Erhitzen auf 200° als durchsichtige Masse zurückbleibt; sie wird in der Wärme weich und zerlegt sich mit Wasser sogleich in Borsäure und Holzgeist. (Ebelmen.)

Borsäure-Aethyläther, $\left.\begin{matrix}\overset{'''}{B}\\(\text{Є}_2 H_5)_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$. — Ebelmen (l. c.) stellte ihn dar durch Einleiten von Chlorbor in kalt gehaltenen absoluten Weingeist; Rose erhielt ihn bei der Destillation eines Gemenges von entwässertem Borax und äthylschwefelsaurem Kalium. — Er ist eine wasserhelle Flüssigkeit, die eigenthümlich riecht, bei 119° siedet, bei 0° das spec. Gew. 0,8849 und die Dampfdichte 5,1 besitzt. Wasser zersetzt ihn schnell.

Behandelt man gepulverte Borsäure mit absolutem Weingeist, wie vorhin beim Holzgeist beschrieben wurde, so bleibt eine glasartige Verbindung $\left(\left.\begin{matrix}\overset{'''}{B_4}\\(\text{Є}_2 H_5)_2\end{matrix}\right\}\Theta_7 ?\right)$, die beim Erwärmen weich wird und bei 300° anfängt sich zu zersetzen.

Borsäure-Amyläther, $\left.\begin{matrix}\overset{'''}{B}\\(\text{Є}_2 H_5)_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$. (Ebelmen l. c.) — Er ist ein farbloses, zwischen 270° und 275° siedendes Oel, von 0,870 spec. Gew. bei 0° und der Dampfdichte 10,55. — Wasserfreie Borsäure und Fuselöl bilden eine glasige Verbindung $\left(\left.\begin{matrix}\overset{'''}{B_4}\\(\text{Є}_5 H_{11})_2\end{matrix}\right\}\Theta_7 ?\right)$, ähnlich der entsprechenden Aethylverbindung.

Chlorüre $\left.\begin{matrix} C_nH_{2n+1} \\ Cl \end{matrix}\right\}$, Bromüre $\left.\begin{matrix} C_nH_{2n+1} \\ Br \end{matrix}\right\}$, Jodüre $\left.\begin{matrix} C_nH_{2n+1} \\ J \end{matrix}\right\}$ und Nitrite $\left.\begin{matrix} C_nH_{2n+1} \\ N\Theta_2 \end{matrix}\right\}$ der Alkohole.

§. 74. Die Chlorüre, Bromüre und Jodüre sind bei gewöhnlicher Temperatur grösstentheils flüssig, nur wenige sind gasförmig oder fest; fast alle sind löslich in Weingeist und Aether, aber nicht in Wasser. — Die meisten lassen sich durch Erwärmen des Alkohols mit der Wasserstoffsäure darstellen, doch wird diese Methode in der Regel nur bei den Chlorüren angewandt.

Man destillirt den Alkohol mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Kochsalz, wäscht das Destillat mit Sodalösung und Wasser, trocknet über Chlorcalcium und rectificirt mit eingesenktem Thermometer.

Oder der Alkohol wird mit einer Chlor-, Brom- oder Jodverbindung des Phosphors zusammengebracht. Amylalkohol z. B. zersetzt sich mit Phosphorchlorid nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Amylalkohol.}}{\left.\begin{matrix} C_5H_{11} \\ H \end{matrix}\right\}\Theta} + PCl_5 = \underset{\text{Chloramyl.}}{\left.\begin{matrix} C_5H_{11} \\ Cl \end{matrix}\right\}} + HCl + P\Theta Cl_3.$$

Bei der Darstellung der Bromüre und Jodüre trägt man abwechselnd Brom- oder Jod und Phosphor in den Alkohol, welche den Alkohol nach folgender Gleichung zersetzen:

$$6\underset{\text{Weingeist.}}{\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\}\Theta} + 5Br + P = 5\underset{\text{Aethylbromür.}}{\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ Br \end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Aethylphosphorige Säure.}}{\left.\begin{matrix} P\Theta \\ (C_2H_5)\,H_2 \end{matrix}\right\}\Theta_3} + 2H_2\Theta.$$

Statt der berechneten Menge des Alkohols wird ein kleiner Ueberschuss desselben angewandt, bei Darstellung der Bromüre die berechnete Menge des Phosphors genommen, bei Darstellung der Jodüre aber mehr Phosphor zugesetzt, weil ein Theil desselben sich in der rothen Modification ausscheidet und dann nicht mehr einwirkt. Sobald die Flüssigkeit entfärbt ist wird destillirt, bis Wasser das Uebergehende nicht mehr trübt, das Destillat darauf mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt.

Diese Verbindungen entstehen bei anhaltendem Erhitzen der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} mit den Wasserstoffsäuren auf 100°:

$$\underset{\text{Propylen.}}{C_3H_6} + HCl = \underset{\text{Propylchlorür.}}{C_3H_7Cl.}$$

Aus dem Kohlenwasserstoff CH_4 erzeugt Chlor unter anderen Verbindungen $\left.\begin{matrix} CH_3 \\ Cl \end{matrix}\right\}$.

Die Chlorüre, Bromüre und Jodüre der Alkohole sind sehr geeignet, durch wechselseitige Zersetzung andere Verbindungen der Alkohole zu bilden. Hinsichtlich der Leichtigkeit, mit welcher die Zersetzung vor sich geht, kann man im Allgemeinen angeben, dass das Jodür am leichtesten, etwas schwieriger das Bromür und noch schwerer das Chlo-

rür zersetzt wird. — Sie verbrennen mit grüngesäumter Flamme unter Verbreitung von Dämpfen der Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure. Leitet man die Dämpfe in etwas Wasser, so erzeugt Silberlösung in demselben einen Niederschlag von Chlor-, Brom- oder Jodsilber; dieses kann als Reaction benutzt werden, um geringe Mengen der Chlorüre, Bromüre oder Jodüre zu erkennen, wenn diese z. B. in Weingeist gelöst sind.

Sie bilden Aether, wenn sie mit den Natriumalkoholaten zusammengebracht oder mit den Alkoholen sehr stark erhitzt werden. (Vergl. §. 65.)

Mit den Salzen der Säuren, namentlich den Silbersalzen, bilden sie zusammengesetzte Aether:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ Ag \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ J \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O + AgJ.$$

Essigsaures Silber. Essigsäure-Aethyläther.

Mit trocknem Silberoxyd erhitzt entstehen Aether, mit feuchtem Silberoxyd Alkohole:

$$\left.\begin{matrix} Ag \\ Ag \end{matrix}\right\} O + 2 \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ J \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O + 2AgJ;$$

Aethyläther.

$$\left.\begin{matrix} Ag \\ H \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ J \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O + AgJ.$$

Weingeist.

Mit wässrigem Kali anhaltend erhitzt, entstehen Alkohole:

$$\left.\begin{matrix} CH_3 \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix}\right\} O + KCl.$$

Methylchlorür. Holzgeist.

Viele Metalle — Natrium, Zink u. s. w. — zersetzen sie in höherer Temperatur in Kohlenwasserstoffe $\left.\begin{matrix} C_nH_{2n+1} \\ C_nH_{2n+1} \end{matrix}\right\}$ (sogenannte Alkoholradicale) und in Kohlenwasserstoffe $\left.\begin{matrix} C_nH_{2n+1} \\ H \end{matrix}\right\}$ und C_nH_{2n}; die beiden letzteren sind wahrscheinlich secundäre Producte, welche durch Einwirkung von Jodäthyl auf Zinkäthyl entstehen:

$$2 \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ J \end{matrix}\right\} + 2Na = \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} + 2NaJ;$$

Aethyl.

$$2 \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ J \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} (\overset{\prime\prime}{Zn_2}) = 2 \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} + 2C_2H_4 + Zn_2J_2.$$

Zinkäthyl. Aethylwasserstoff. Elayl.

Aber auch Verbindungen der Metalle mit den Alkoholradicalen entstehen bei diesem Versuche:

$$2 \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ J \end{matrix}\right\} + 4Zn = \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} (\overset{\prime\prime}{Zn_2}) + Zn_2J_2.$$

Zinkäthyl.

Sehr häufig entstehen diese Metallverbindungen, wenn man die Chlorüre, Bromüre oder Jodüre auf Legirungen der Metalle mit Natrium einwirken lässt:

$$Sb\,Na_3 + 3\,C_2H_5J = \underset{\text{Antimon-äthyl.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}Sb} + 3\,NaJ.$$

In den vom Typus Ammoniak sich ableitenden Verbindungen wird fast immer beim Erhitzen mit den Jodüren, Bromüren oder Chlorüren Wasserstoff durch Alkoholradicale ersetzt:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}\right\} = \underset{\text{Jodwasserstoffsaures Aethylamin.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N,HJ};$$

$$\underset{\text{Anilin.}}{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N} + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}\right\} = \underset{\text{Jodwasserstoffsaures Aethylanilin.}}{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N,HJ}.$$

Die Chlor-, Brom- und Jodsubstitutionsproducte einiger der zum Typus $\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$ gehörenden Verbindungen können ihren Reactionen nach als Chlorüre mehrsäuriger Alkohole angesehen werden; z. B.: $\left.\begin{matrix}CH_2Cl\\Cl\end{matrix}\right\}$ und $\left.\begin{matrix}CHCl_2\\Cl\end{matrix}\right\}$ als $\left.\begin{matrix}CH_2\\Cl_2\end{matrix}\right\}$ und $\left.\begin{matrix}CH\\Cl_3\end{matrix}\right\}$. Weil aber über die übrigen Derivate vieler dieser Alkohole noch wenig bekannt ist, finden sie wohl am geeignetsten hier ihren Platz.

Die Nitrite — Salpetrigsäureäther — gehören (wegen des specifischen Volumens) zwar zu demselben Typus, wie die Chlorüre, Bromüre und Jodüre, verhalten sich aber bei vielen Zersetzungen verschieden von ihnen, was seinen Grund in der leichten Zersetzbarkeit der Atomgruppe NO_2 hat, welche die Stelle von Cl, Br oder J eingenommen hat.

Die Nitrite entstehen bei Behandlung der Alkohole mit Salpetersäure:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\}O = \underset{\text{Aethylnitrit.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\NO_2\end{matrix}\right\}} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + O,$$

bei welcher Reaction ein Molecül O oxydirend auf einen Theil des Alkohols wirkt (z. B. Aldehyd bildet).

Ueber Cyanüre der Alkohole vergleiche Nitrile.

Chlorüre, $\left.\begin{array}{r}C_n H_{2n+1}\\ Cl\end{array}\right\}$.

§. 75.

	Formel und Gewicht eines Moleculs.		Siedepunkt (beobachtet).	Spec. Gewicht.	Spec. Gewicht des Dampfes (berechnet).	Spec. Volumen (berechnet).
Methylchlorür . . .	$\left.\begin{array}{r}CH_3\\ Cl\end{array}\right\}$	50,5	— 20° bis — 22°		1,75	50,3
Aethylchlorür . . .	$\left.\begin{array}{r}C_2H_5\\ Cl\end{array}\right\}$	64,5	11°	0,9214 bei 0°	2,23	72,3
Propylchlorür . . .	$\left.\begin{array}{r}C_3H_7\\ Cl\end{array}\right\}$	78,5			2,71	94,3
Butylchlorür	$\left.\begin{array}{r}C_4H_9\\ Cl\end{array}\right\}$	92,5	ungefähr 70°		3,20	116,3
Amylchlorür	$\left.\begin{array}{r}C_5H_{11}\\ Cl\end{array}\right\}$	106,5	102°	0,8859 bei 0°	3,69	138,3
Caprylchlorür . . .	$\left.\begin{array}{r}C_8H_{17}\\ Cl\end{array}\right\}$	148,5	165°		5,14	204,3
Cetylchlorür	$\left.\begin{array}{r}C_{16}H_{33}\\ Cl\end{array}\right\}$	260,5				

Die der Zusammensetzungsdifferenz CH_2 entsprechende Siedepunktsdifferenz ist etwa 30°; vom Aethylchlorür ausgehend, berechnen sich danach die Siedepunkte der sechs ersten Verbindungen zu: — 19°, + 11°, 41°, 71°, 101°, 191°.

Methylchlorür, $\left.\begin{array}{r}CH_3\\ Cl\end{array}\right\}$. — Es wurde 1835 von Dumas und Peligot (Ann. 15, 17) durch Erhitzen von 1 Holzgeist, 2 Kochsalz und 3 Schwefelsäure dargestellt, später von Berthelot (Ann. 105, 241) aus Sumpfgas und Chlor zugleich mit anderen Producten gewonnen. — Es ist ein farbloses, ätherisch riechendes Gas, das in einer die Temperatur auf — 36° erniedrigenden Kältemischung zu einer bei — 22° bis — 20° siedenden Flüssigkeit condensirt werden kann. Das Gas löst sich in $\frac{1}{4}$ seines Volumens Wasser, $\frac{1}{35}$ seines Volumens absoluten Alkohols und $\frac{1}{40}$ seines Volumens concentrirter Essigsäure. Die Lösung in Essigsäure giebt beim Erhitzen mit essigsaurem Natrium auf 200° Essigsäure-Methyläther. Mit einem Gemenge von Schwefelsäure und schwefelsaurem Silber auf 100° erhitzt, entsteht aus dem Chlormethyl Methylschwefelsäure. Leitet man die Dämpfe des Chlormethyls durch ein rothglühendes Porzellanrohr, so scheidet sich Kohle ab und Salzsäure, Naphtalin, eine brenzlich riechende Flüssigkeit, Elayl, Sumpfgas, Kohlenoxyd und eine Substanz, die mit Brom bei 40° schmelzende und bei 220° siedende, angenehm riechende Krystalle bildet, treten auf. (Perrot, Ann. 101, 375.) — Nach Bayer (Ann. 103, 181) sind die aus Kochsalz, Schwefelsäure und Holzgeist und beim Erhitzen von salzsaurer Kakodylsäure auftretenden

Gase identisch und das wahre Methylchlorür: Wasser absorbirt von beiden bei

7⁰ 5,304,
14⁰ 4,172,
20⁰ 3,462,
25⁰ 3,034,

und bildet mit beiden bei + 6⁰ ein festes Hydrat, das sich beim Einleiten des Gases in kaltes Wasser in amorphen Häuten abscheidet, durch langsames Erkalten aber in grossen Krystallen erhalten wird. — Das aus Sumpfgas und Chlor erhaltene Gas wird aber von Wasser bei 14⁰ nur zu 0,08 absorbirt und bildet mit Wasser kein Hydrat, ist also verschieden von dem eigentlichen Methylchlorür. — Chlor wirkt auf das Chlormethyl erst im Sonnenlicht und bildet CH_2Cl_2 (Methylglycolchlorür), $CHCl_3$ (Chloroform) und CCl_4 (Chlorkohlenstoff).

Das erste Substitutionsproduct ist CH_2Cl_2 $\left(\begin{matrix} \overset{''}{C}H_2 \\ Cl_2 \end{matrix}\right\}\Big)$, eine stark riechende, bei 30⁰,5 siedende Flüssigkeit von 0,344 spec. Gew. bei 18⁰, die von weingeistigem Kali schwierig zersetzt wird. (Regnault, Ann. 33, 328.)

Das zweite Product ist Chloroform, $CHCl_3$ $\left(\begin{matrix} \overset{'''}{C}H \\ Cl_3 \end{matrix}\right\}\Big)$, von Soubeiran, Liebig (Ann. 1, 198), Dumas (Pogg. Ann. 31, 653), Regnault (Ann. 33, 328), Heintz (Ann. 100, 269) und Anderen untersucht. Zur Darstellung desselben sind noch zahlreiche andere Methoden bekannt: Chloral wird mit wässrigem Kali behandelt, Trichloressigsäure mit Kali oder Ammoniak erwärmt, Holzgeist, Weingeist, essigsaures Kalium, Aceton, Terpentinöl, Citronenöl u. s. w. werden mit Chlorkalk destillirt.

Fabrikmässig stellt man das Chloroform aus Weingeist dar, indem in einem geräumigen Gefässe (15 Th. 22 bis 23 Proc. wirksames Chlor enthaltender) alkalisch reagirender Chlorkalk, mit (60 Th.) Wasser und (2 Th.) Weingeist (von 0,845 spec. Gew.) übergossen, einige Stunden stehen gelassen und dann erhitzt wird, bis Reaction eintritt. Alles Chloroform destillirt jetzt über ohne weitere Einwirkung des Feuers, welches man rasch entfernt, um das Uebersteigen zu verhüten. Das Destillat wird mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und über concentrirter Schwefelsäure destillirt.

Das Chloroform ist eine farblose, bewegliche, angenehm riechende und süss schmeckende Flüssigkeit, deren Dämpfe beim Einathmen Gefühllosigkeit erzeugen; es siedet bei 62⁰, brennt schwierig mit grüngesäumter Flamme, besitzt bei 0⁰ das spec. Gew. 1,525, löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, nicht in concentrirter Schwefelsäure. Es löst Phosphor, Schwefel, Jod, Fette, Harze, Kautschuk, viele Alkaloide u. s. w. — In der Rothglühhitze werden die Dämpfe des Chloroforms in Salzsäure, C_2Cl_6, C_2Cl_2, Kohle u. s. w, zerlegt. Natrium ist selbst bei 200⁰ ohne Einwirkung. Mit weingeistigem Kali bildet es Chlorkalium und ameisensaures Kalium:

$$CHCl_3 + 2H_2O = CH_2O_2 + 3HCl;$$

wässriges Kali bewirkt diese Zersetzung schwierig.

Trocknes Ammoniak zerlegt sich mit dem Dampf des Chloroforms bei einer der Rothglühhitze nahen Temperatur in Chlorammonium und Cyanammonium; wässriges Ammoniak mit Chloroform auf 180⁰ erhitzt, bildet Chlorammonium und ameisensaures Ammonium; mit Ammoniak

gesättigter absoluter Weingeist erzeugt bei 180° bis 190° Chlorammonium, Cyanammonium und etwas ameisensaures Ammonium, zuweilen auch nur einen braunen, dem Paracyan ähnlichen Körper. Nach Cloez erfolgt die Umsetzung mit Ammoniak nach der Gleichung:

$$\text{Є}HCl_3 + 5NH_3 = 3NH_4Br + NH_4Cy.$$

Bei Behandlung des Chloroforms mit Natriumalkoholat entsteht eine Verbindung $\text{Є}_7H_{16}\Theta_3$, welche als die Aethylverbindung eines dreisäurigen Alkohols $\left.\begin{matrix}\overset{'''}{\text{Є}H}\\(\text{Є}_2H_5)_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$ angesehen werden kann. In grösster Menge erhält man sie, wenn festes Kalihydrat (12 Unz.) mit Aetzkalk (20 Unz.) und absolutem Weingeist (3 Pinten) mehrere Stunden erhitzt und dann während zweistündigen Erhitzens (6 Unz.) Chloroform zugefügt wird; man scheidet aus dem Destillat das bei 146° Siedende. — Farblose, aromatisch riechende, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit von 0,8964 spec. Gew., die leicht entzündlich ist. Mit Phosphorchlorid giebt sie eine wie Chloroform riechende schwere Flüssigkeit; bei anhaltendem Kochen mit weingeistigem Kali bildet sich etwas Ameisensäure; mit Salzsäuregas behandelt, liefert sie eine chlorfreie Flüssigkeit von niedrigerem Siedepunkt. Natriumamylat und Chloroform bilden eine entsprechende, bei 260° bis 270° unter theilweiser Zersetzung siedende Flüssigkeit. (Kay, Ann. 92, 346.)

Ein Nitrochloroform, gewöhnlich Chlorpikrin genannt, $\text{Є}(N\Theta_2)Cl_3$, wurde von Stenhouse (Ann. 66, 241) durch Destillation der Pikrinsäure mit Chlorkalk oder Salzsäure und chlorsaurem Kalium dargestellt. Es bildet sich aus vielen Nitroverbindungen, wenn z. B. Knallquecksilber unter Wasser mit Chlorgas behandelt wird, ferner wenn Kochsalz, Salpetersäure und Alkohol, oder Kochsalz, Salpeter, Holzgeist und Schwefelsäure, oder Chloral mit concentrirter Salpetersäure destillirt werden. — Es ist ein farbloses, bei 120° siedendes Oel, von 1,6657 spec. Gew., dessen Dämpfe die Augen heftig angreifen, das nicht brennbar ist, sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löst. — Bei Behandlung mit Eisenfeile und Essigsäure entsteht aus dem Chlorpikrin Methylamin (Geisse, Ann. 109, 282):

$$\text{Є}(N\Theta_2)Cl_3 + 6H_2 = \left.\begin{matrix}\text{Є}H_3\\H\\H\end{matrix}\right\}N + 3HCl + 2H_2\Theta.$$

Von Marignac ist eine dem Chlorpikrin sich anschliessende Verbindung bei Behandlung des Naphtalinchlorürs mit Salpetersäure gewonnen. Sie besitzt die Zusammensetzung $\text{Є}(N\Theta_2)_2Cl_2$, und ist eine farblose über 100° siedende Flüssigkeit, deren Dämpfe die Augen stark reizen; sie ist nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich.

(Ueber Nitroform $\text{Є}H(N\Theta_2)_3$ vergleiche Knallsäure.)

Zweifach-Chlorkohlenstoff, Perchlormethylchlorür, $\text{Є}Cl_4$. Von Regnault 1839 entdeckt. (Ann. 33, 328.) — Man leitet durch schwach erwärmtes Chloroform im Sonnenlichte trocknes Chlorgas, das

Ueberdestillirende immer zurückgiessend, bis keine Salzsäureentwickelung mehr wahrzunehmen ist. Nach Dumas (Ann. 33, 187) entsteht er bei langsamem Vermischen von 1 Mass Sumpfgas, CH_4, mit 4 Mass Chlor im Sonnenlicht und nach Kolbe (Ann. 45, 41; 54, 146), wenn mit Schwefelkohlenstoffdampf gesättigtes trocknes Chlor durch ein mit Porzellanstücken gefülltes stark glühendes Porzellanrohr geleitet wird. — Angenehm riechendes dünnes Oel, das bei 78° siedet, und bei 0° das spec. Gew. 1,6298 besitzt. Weingeistiges Kali zerlegt den Zweifach-Chlorkohlenstoff langsam in kohlensaures Kalium und Chlorkalium. Wird seine Lösung in wässrigem Weingeist mit Kaliumamalgam versetzt, so findet Substitution des Chlors durch Wasserstoff Statt und es entstehen:

$$CHCl_3,\ CH_2Cl_2,\ CH_3Cl,\ CH_4.$$

Mit Zink und verdünnter Schwefelsäure zusammengestellt, bildet sich in kurzer Zeit Chloroform, welches allmälig in CH_2Cl_2 verwandelt wird. (Geuther, Ann. 107, 214.)

Mit weingeistigem Kali eine Woche auf 100° erhitzt, bildet der Zweifach-Chlorkohlenstoff eine gewisse Menge Elayl. (Berthelot, Ann. 109, 120.) — Gepulvertes Kalihydrat zerlegt sich mit ihm bei 200° in Oxalsäure, Chlorkalium, Wasser und Wasserstoff. (Geuther, Ann. 111, 175.)

Aethylchlorür, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\Cl\end{matrix}\right\}$. — Die Entstehung dieser Verbindung bei Behandlung des Weingeistes mit Chlormetallen war schon den älteren Chemikern bekannt, die richtige Zusammensetzung erkannte erst Robiquet und Colin 1816. — 2 Th. Kochsalz werden mit einem Gemisch von 1 Th. Schwefelsäure und 1 Th. Weingeist destillirt und das durch zwei mit Wasser gefüllte Flaschen geleitete und mittelst eines Chlorcalciumrohrs getrocknete Gas in einem mit Eis umgebenen Gefäss condensirt. — Das Aethylchlorür ist eine durchdringend ätherisch riechende Flüssigkeit, in etwa 50 Th. Wasser löslich. Der Dampf durch ein glühendes Rohr geleitet, zerfällt in Salzsäure und Elayl. Setzt man den Dampf mit Chlorgas gemengt dem Sonnenlicht aus, so tritt Explosion unter Russabscheidung ein, lässt man dagegen beide Gase in einen Apparat treten, der nur zu Anfang von der Sonne beschienen ist, so geht die Einwirkung nachher im zerstreuten Licht weiter und es bilden sich die Substitutionsproducte:

$$C_2H_4Cl_2,\ C_2H_3Cl_3,\ C_2H_2Cl_4,\ C_2HCl_5 \text{ und } C_2Cl_6.$$

Zur Bereitung dieser Substitutionsproducte lässt man in einen grossen Kolben, auf dessen Boden sich eine Schicht Wasser befindet, mittelst zweier durch den Kork gesteckter Glasröhren Chlorgas und Chloräthylgas treten; den Apparat stellt man vortheilhaft an einem schattigen Orte auf und lässt nur Anfangs durch einen Spiegel einige Sonnenstrahlen auf ihn fallen. Es sammelt sich unter dem Wasser im Kolben ein Oel an, das nach dem Entwässern durch fractionirte Destillation zerlegt wird. — Die Eigenschaften dieser von Regnault (Ann. 33, 310) untersuchten Verbindungen sind:

$C_2H_4Cl_2$: Siedepunkt 64°; specifisches Gewicht bei 0°: 1,2407. Riecht dem Elaylchlorür ähnlich. Nach neueren Untersuchungen von Beilstein ist diese Verbindung identisch mit dem aus Aldehyd und Phosphorchlorid entstehenden Chlorür.

$C_2H_3Cl_3$: Siedepunkt 75°; specifisches Gewicht bei 0°: 1,3465. Riecht wie vorige Verbindung und wird durch kochendes weingeistiges Kali kaum verändert.

$C_2H_2Cl_4$: Siedepunkt 102°; specifisches Gewicht bei 17°: 1,530.

C_2HCl_5: Siedepunkt 146°; specifisches Gewicht bei ?: 1,644.

Unter dem Namen Aether anaestheticus ist als schmerzstillendes Mittel ein Gemisch mehrerer Substitutionsproducte in Anwendung; da es vorzüglich das letzte, C_2HCl_5, enthalten soll, so wird nach Wiggers (Ann. 82, 217) durch das beim Zusammentreffen von Chlor und Aethylchlorür sich bildende Oel im Schatten Chlorgas geleitet, bis man die Bildung der Krystalle von Anderthalb-Chlorkohlenstoff bemerkt, darauf mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium entwässert und mit eingesenktem Thermometer destillirt, wobei nur das zwischen 110° bis zum Festwerden des Rückstandes Uebergehende als Aether anaestheticus benutzt wird.

C_2Cl_6, Anderthalb-Chlorkohlenstoff. — Das letzte Product der Einwirkung des Chlors auf Aethylchlorür, sowie auf Elaylchlorür, $C_2H_4Cl_2$, und mehrere Aethylverbindungen, z. B. auf Schwefligsäure-Aethyläther, ist diese 1821 von Faraday entdeckte und vorzüglich von ihm und Regnault (Ann. 33, 323) untersuchte Verbindung; mehrere Perchloräther — Perchloräthyläther, Perchlorkohlensäureäther u. s. w. — liefern den Anderthalb-Chlorkohlenstoff bei trockner Destillation. — Durch die Chlor-Substitutionsproducte des Elaylchlorürs oder Aethylchlorürs leitet man bis zum Festwerden im Sonnenlicht Chlorgas und reinigt das Product durch Sublimation oder Krystallisation aus Weingeist.

Wasserhelle, leicht zu pulvernde Krystalle, von camphorartigem Geruch, die bei 160° schmelzen, bei 182° sieden und ungefähr 2,00 spec. Gew. besitzen; sie lösen sich in Weingeist und Aether, nicht in Wasser. — Der Anderthalb-Chlorkohlenstoff geht häufig unter Abgabe von 2 Cl in Einfach-Chlorkohlenstoff über:

$$C_2Cl_6 = C_5Cl_4 + 2Cl.$$

Dies geschieht bei häufig wiederholter Destillation, oder wenn er in Dampfform durch ein rothglühendes Rohr geleitet wird, oder wenn man ihn mit einer weingeistigen Schwefelkaliumlösung kocht, oder mit Zink und verdünnter Schwefelsäure in Berührung bringt; auch beim Erhitzen mit Schwefel, Phosphor oder Jod. Die meisten Metalle verwandeln sich beim Erhitzen in seinem Dampfe in Chlorüre und scheiden Kohle ab; Kalk, Baryt und Strontian werden bei gleicher Behandlung zum Theil in kohlensaures Salz, zum Theil in Chlorür verwandelt. Mit weingeistigem Kali anhaltend auf 100° erhitzt, entstehen Elayl, C_2H_4, Wasserstoff, Oxalsäure, flüssige Producte und humusartige Substanzen (Berthelot, Ann. 109, 121). Mit Kalihydrat mehrere Tage im zugeschmolzenen Rohr auf 210° bis 220° erhitzt, bilden sich oxalsaures Kalium, Chlorkalium und Wasser. (Geuther, Ann. 111, 174.)

Propylchlorür, $\left.\begin{matrix}C_3H_7\\Cl\end{matrix}\right\}$, ist von Berthelot (Ann. 104, 184) durch Erhitzen des Propylens, C_3H_6, mit Salzsäure auf 100° dargestellt, jedoch noch nicht beschrieben.

Butylchlorür, $\left.\begin{matrix}C_4H_9\\Cl\end{matrix}\right\}$, von Wurtz (Ann. 93, 103) aus Butylalkohol und Salzsäure, Phosphorchlorid oder Phosphoroxychlorid dargestellt, ist eine gegen 70° siedende Flüssigkeit, die leichter als Wasser ist und von Kalium mit Heftigkeit zersetzt wird.

Amylchlorür, $\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\Cl\end{matrix}\right\}$. — Es wurde von Cahours 1840 (Ann. 37, 164) durch Erhitzen des Fuselöls mit Phosphorchlorid, von Balard (Ann. 42, 311) aus Fuselöl und Salzsäure und von Carius (Ann. 109, 1) aus Fuselöl und Halbchlorschwefel dargestellt. — Das Amylchlorür riecht gewürzhaft, siedet bei 102°, besitzt bei 0° das spec. Gew. 0,8859 und wird von trocknem Chlor im Sonnenlicht in $C_5H_3Cl_9$ verwandelt. Diese Verbindung $C_5H_3Cl_9$ ist eine stark campherartig riechende Flüssigkeit.

Caprylchlorür, $\left.\begin{matrix}C_8H_{17}\\Cl\end{matrix}\right\}$, ist nach Bouis (Ann. 92, 398) eine deutlich nach Orangen riechende Flüssigkeit, die bei 175° siedet.

Cetylchlorür, $\left.\begin{matrix}C_{16}H_{33}\\Cl\end{matrix}\right\}$, wurde von Dumas und Peligot (Ann. de Chim. et de Phys. [2] 62, 5) durch Destillation des Cetylalkohols mit Phosphorchlorid als Oel gewonnen, das leichter als Wasser ist.

Bromüre, $\left.\begin{matrix}C_nH_{2n+1}\\Br\end{matrix}\right\}$.

§. 76.

	Formel und Gewicht eines Molecüls.		Schmelzpunkt.	Siedepunkt (beobachtet).	Spec. Gewicht.	Spec. Gew. d. Dampfs (berechnet).	Spec. Volumen (berechnet).
Methylbromür	$\left.\begin{matrix}CH_3\\Br\end{matrix}\right\}$	95		13°	1,6644 bei 0°	3,29	55,3
Aethylbromür	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\Br\end{matrix}\right\}$	109		41°	1,4733 bei 0°	3,77	77,3
Butylbromür	$\left.\begin{matrix}C_4H_9\\Br\end{matrix}\right\}$	137		89°	1,274 bei 16°	4,67	121,3
Amylbromür	$\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\Br\end{matrix}\right\}$	151		119°	1,1658 bei 0°	5,23	143,3
Caprylbromür	$\left.\begin{matrix}C_8H_{17}\\Br\end{matrix}\right\}$	193		190°		6,68	209,3
Cetylbromür	$\left.\begin{matrix}C_{16}H_{33}\\Br\end{matrix}\right\}$	305	+ 15°				

Methylbromür, $\left.\begin{matrix}CH_3\\Br\end{matrix}\right\}$. — Es wurde von Pierre (Ann. 56, 146) aus Holzgeist, Brom und Phosphor dargestellt, wobei wegen des niedrigen Siedepunkts des Bromürs die Gefässe stark abgekühlt werden

müssen. Man erhält eine lauchartig riechende Flüssigkeit, die bei + 13° siedet und bei — 35°,5 noch dünnflüssig bleibt.

Die durch Erhitzen der bromwasserstoffsauren Kakodylsäure gewonnene isomerische Verbindung (CH_3Br) verdichtet sich erst bei — 17° (Bunsen, Ann. 46, 44).

Bromoform, $CHBr_3$ $\left(\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{C}H \\ Br_3\end{matrix}\right\}$). — Es wurde von Löwig (Ann. 3, 295) entdeckt, von Dumas (Pogg. Ann. 31, 654), Hermann (Ann. 95, 211) und Anderen untersucht. Es entsteht, wenn Kali und Brom zugleich auf Holzgeist oder Weingeist oder Aceton einwirken, wenn die kalischen Lösungen von Aepfelsäure oder Citronensäure mit Brom behandelt werden, wenn Bromal mit Alkalien destillirt wird u. s. w. — Bei Darstellung des Broms aus den Mutterlaugen der Salinen destillirt es zugleich mit dem Brom über und ist durch Einwirkung des letztern auf die in der Mutterlauge in reichlicher Menge vorhandenen organischen Substanzen entstanden. — Das Bromoform ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die bei — 9° krystallisirt und sich bei der Destillation etwas zersetzt.

Trocknes Kalihydrat erwärmt sich nach einiger Zeit mit dem Bromoform bis zur beginnenden Destillation und es tritt Zersetzung in Kohlenoxyd, Wasser und Bromkalium ein. — Mit weingeistigem Kali treten andere Zersetzungsproducte auf; die Gasentwickelung ist beim Vermischen beider so stürmisch, dass Wasser zur Mässigung der Reaction zugemischt werden muss und das sich entwickelnde Gas ist ein Gemenge von Elayl und Kohlenoxyd in wechselndem Verhältniss, es findet also zugleich eine Zersetzung des Weingeistes Statt.

Brompikrin, $C(NO_2)Br_3$, geht als farblose, schwere Flüssigkeit über, deren Dämpfe die Augen heftig angreifen, wenn Pikrinsäure mit Wasser und Bromkalk destillirt wird; das Brompikrin wird beim Erhitzen für sich mit Heftigkeit zersetzt. (Stenhouse, Ann. 91, 309.)

Aethylbromür, $\left.\begin{matrix}C_2H_5 \\ Br\end{matrix}\right\}$. — Die Darstellung geschieht mit Weingeist, Brom und Phosphor, wie §. 70 beschrieben ist. — Das Aethylbromür wurde 1827 von Serullas entdeckt und von ihm und Löwig (Ann. 3, 291) untersucht; es ist eine stark ätherisch riechende Flüssigkeit, deren Dampf durch ein schwach glühendes Rohr geleitet in Elayl und Bromwasserstoff zerfällt. Wässrige Kalilauge lässt es bei 100° unverändert.

Propylbromür, $\left.\begin{matrix}C_3H_7 \\ Br\end{matrix}\right\}$, bildet sich bei anhaltendem Erhitzen des Propylens, C_3H_6, mit Bromwasserstoffsäure auf 100°. (Berthelot, Ann. 104, 184.)

Butylbromür, $\left.\begin{matrix}C_4H_9 \\ Br\end{matrix}\right\}$. — Nach Wurtz (Ann. 93, 114) ist es eine dem Butylchlorür ähnlich riechende Flüssigkeit, die von Kalium nicht

in der Kälte, beim Erwärmen aber mit Heftigkeit zersetzt und von Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur langsam wahrscheinlich in bromwasserstoffsaures Butylamin verwandelt wird.

Amylbromür, $\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\Br\end{matrix}\right\}$, ist nach Cahours (J. f. prakt. Ch. 17, 224) eine lauchartig riechende Flüssigkeit.

Caprylbromür, $\left.\begin{matrix}C_8H_{17}\\Br\end{matrix}\right\}$, riecht wie das Caprylchlorür und siedet bei 190° unter Zersetzung. (Bouis.)

Cetylbromür, $\left.\begin{matrix}C_{16}H_{33}\\Br\end{matrix}\right\}$. — In Cetylalkohol, der auf 100° bis 120° erhitzt ist, trägt man abwechselnd Brom und Phosphor, wäscht das Product mit Wasser und reinigt es durch Krystallisation aus kochendem Alkohol. — Es ist eine farblose krystallinische Verbindung, bei 15° schmelzend und dann schwerer als Wasser; beim Versuch es zu destilliren wird es zersetzt. (Fridau, Ann. 83, 15.)

Jodüre, $\left.\begin{matrix}C_nH_{2n+1}\\J\end{matrix}\right\}$.

§. 77.

	Formel und Gewicht eines Molecüls.		Schmelzpunkt.	Siedepunkt (beobachtet).	Specifisches Gewicht.	Spec. Gew. des Dampfes (berechnet).	Spec. Volumen (berechnet).
Methyljodür	$\left.\begin{matrix}CH_3\\J\end{matrix}\right\}$	142		43°	2,1992 bei 0°	4,92	65
Aethyljodür	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}\right\}$	156		71°	1,9755 bei 0°	5,40	87
Butyljodür	$\left.\begin{matrix}C_4H_9\\J\end{matrix}\right\}$	184		121°	1,604 bei 19°	5,37	131
Amyljodür	$\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\J\end{matrix}\right\}$	198		147°	1,4676 bei 0°	6,85	153
Capryljodür	$\left.\begin{matrix}C_8H_{17}\\J\end{matrix}\right\}$	242		210°	1,310 bei 16°	8,37	219
Cetyljodür	$\left.\begin{matrix}C_{16}H_{33}\\J\end{matrix}\right\}$	352	+ 22°				

Methyljodür, $\left.\begin{matrix}CH_3\\J\end{matrix}\right\}$, ist eine farblose, ätherisch riechende Flüssigkeit, die 1835 von Dumas und Peligot (Ann. 15, 1) entdeckt wurde. Chlor scheidet das Jod aus dem Methyljodür und bildet Methylchlorür.

Jodoform, CHJ_3 $\left(\left.\begin{matrix}C'''H\\J_3\end{matrix}\right\}\right)$. — Es wurde von Serullas entdeckt und untersucht, seine Zusammensetzung von Dumas und seine Eigenschaften vorzüglich von Bouchardat (Ann. 22, 225) ermittelt.

Es entsteht wenn Jod zugleich mit kaustischen oder kohlensauren Alkalien auf Holzgeist, Weingeist, Aether, Zucker Dextrin, Gummi, Proteinstoffe u. s. w. einwirkt. — In 10 Th. Wasser löst man 2 Th. krystallisirte Soda, setzt 1 Th. Weingeist und dann in kleineren Portionen zu der auf 60° bis 80° erwärmten Flüssigkeit 1 Th. Jod hinzu; die noch warme Flüssigkeit wird von ausgeschiedenem Jodoform filtrirt, wieder auf 60° bis 80° erwärmt und nochmals mit 2 Th. Soda und 1 Th. Weingeist vermischt und unter fortwährendem Umschütteln ein rascher Chlorstrom durchgeleitet; nachdem das ausgeschiedene Jodoform abfiltrirt ist, kann dieselbe Operation zum dritten Mal mit der Mutterlauge vorgenommen werden. Man erhält etwa die Hälfte des angewandten Gewichts Jod an Jodoform. (Filhol.)

Das Jodoform krystallisirt in gelben, safranähnlich riechenden Blättchen von etwa 2,0 spec. Gew., schmilzt zwischen 115° und 120° und verflüchtigt sich theilweise unzersetzt; mit Wasserdämpfen ist es destillirbar. Es wird von Aether, Weingeist, den fetten und flüchtigen Oelen, nicht von Wasser gelöst. — Bei Einwirkung des Natriumäthylats auf Jodoform entsteht Jodmethylen, CH_2J_2 (Jodür des Methylglycols, $\left.\begin{matrix}CH_2\\J_2\end{matrix}\right\}$, siehe dieses). (Butlerow, Ann. 107, 110.)

Jodoform liefert bei der Destillation mit Chlorblei oder Sublimat das Chlorjodoform, $CHCl_2J$, eine gelbliche, an der Luft roth werdende, aromatisch riechende Flüssigkeit, von 1,96 spec. Gew. — Bei Behandlung mit Brom entsteht aus dem Jodoform Bromjodoform, $CHBr_2J$, ein farbloses Oel, das bei 0° zu einer spröden Krystallmasse erstarrt, die erst über + 6° schmilzt; es ist sehr flüchtig und besitzt einen durchdringend ätherischen Geruch. (Serullas, Bouchardat.)

Aethyljodür, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}\right\}$, wurde schon 1815 durch Destillation des Holzgeistes mit Jodwasserstoffsäure von Gay-Lussac dargestellt. Es riecht stark und eigenthümlich, ist frischbereitet farblos, färbt sich aber am Lichte braun unter Abscheidung von Jod und Entwickelung von Aethyl:

$$2\left.\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}\right\} = \underset{\text{Aethyl.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}} + J_2.$$

In Dampfform durch ein rothglühendes Porzellanrohr geleitet, zerfällt es in Elayljodür, Elayl und Wasserstoff:

$$2\left.\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_2H_4\\J_2\end{matrix}\right\} + C_2H_4 + H_2.$$

Chlor und Salpetersäure scheiden sogleich Jod ab. Mit Wasser auf 150° erhitzt, entstehen Aether und Jodwasserstoffsäure.

Butyljodür, $\left.\begin{matrix}C_4H_9\\J\end{matrix}\right\}$, von Wurtz (Ann. 93, 115) entdeckt, ist ein farbloses, am Lichte sich färbendes Liquidum.

Amyljodür, $\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\J\end{matrix}\right\}$, ist zuerst von Cahours 1839 (Ann. 30, 297) dargestellt und später vorzüglich von Frankland (Ann. 74, 42)

untersucht. Es ist eine knoblauchartig riechende, am Lichte sich braun färbende Flüssigkeit.

Capryljodür, $\left.{C_8H_{17} \atop J}\right\}$, riecht nach Orangen, färbt sich am Lichte und bei der Destillation durch Abscheidung von Jod braun. (Bouis.)

Cetyljodür, $\left.{C_{16}H_{33} \atop J}\right\}$. — Die Darstellung ist wie die des Cetylbromürs. Es krystallisirt in farblosen Blättchen, die leicht in Aether, schwer in Weingeist löslich sind, bei 22° schmelzen und bei 250° sich mit Heftigkeit zersetzen in Jod, Jodwasserstoff und einen flüssigen Kohlenwasserstoff. (Fridau, Ann. 83, 9.)

Nitrite (Salpetrigsäureäther), $\left.{C_nH_{2n+1} \atop N\Theta_2}\right\}$.

§. 78.

	Formel und Gewicht eines Molecüls.		Siedepunkt (beobachtet).	Specifisches Gewicht.	Spec. Gewicht des Dampfes (berechnet).	Spec. Volumen (berechnet).
Methylnitrit	$\left.{CH_3 \atop N\Theta_2}\right\}$	61	— 12°	ungefähr 0,991 bei 15°	2,11	60,5
Aethylnitrit	$\left.{C_2H_5 \atop N\Theta_2}\right\}$	75	+ 18°	0,947 bei 15°	2,59	82,5
Amylnitrit	$\left.{C_5H_{11} \atop N\Theta_2}\right\}$	117	95°	0,8773 bei ?	4,05	148,5

In diesen Verbindungen hat $N\Theta_2$ dasselbe specifische Volumen, welches es im freien Zustande und in den Nitroverbindungen besitzt (33). (Kopp, Ann. 100, 34.)

Methylnitrit (Salpetrigsäure-Methyläther), $\left.{CH_3 \atop N\Theta_2}\right\}$. — Es wurde von Strecker (Ann. 91, 76) aus Holzgeist, Salpetersäure und Kupfer oder arseniger Säure dargestellt, wobei die Vorlage mit einer gut wirkenden Kältemischung umgeben sein musste. Man erhält eine gelbliche, ätherisch riechende Flüssigkeit. — Brucin entwickelt beim Uebergiessen mit concentrirter Salpetersäure dieselbe Verbindung.

Aethylnitrit (Salpetrigsäure-Aethyläther), $\left.{C_2H_5 \atop N\Theta_2}\right\}$. — Man kannte diese Verbindung schon in den vorigen Jahrhunderten (Kunkel, 1681), ihre Zusammensetzung wurde aber erst 1828 von Dumas und Boullay ermittelt. — Man leitet die beim Erhitzen von Stärke mit Salpetersäure sich entwickelnden Dämpfe in abgekühlten Weingeist, condensirt das Uebergehende in stark gekühlter Vorlage, wäscht mit Wasser, entwässert mit Chlorcalcium und rectificirt (Liebig, Ann. 30, 142). — Nach E. Kopp bringt man in einen Kolben gleiche Volume Salpetersäure und Weingeist, fügt Kupferspähne hinzu und

verbindet mit guter Kühlvorrichtung. Die Zersetzung geht ruhig, fast ohne Anwendung äusserer Wärme vor sich. — Nach Black soll man in einem cylindrischen Gefässe 2 Th. rauchende Salpetersäure, 1 Th. Wasser und 3 Th. Weingeist über einander schichten, dasselbe mit einem mit gebogenem Glasrohr versehenen Kork verschliessen und an einem kühlen Orte stehen lassen. Die Flüssigkeiten mischen sich allmälig und nach 48 bis 60 Stunden befindet sich eine Schicht Aethylnitrit an der Oberfläche; das offene Ende des Glasrohrs lässt man während des Versuchs in ein Gefäss mit Alkohol tauchen, der die geringe Menge des entweichenden Gases absorbirt.

Gelbliche, nach Aepfeln riechende Flüssigkeit, die stechend schmeckt und mit weisser Flamme brennt; sie bindet beim Verdunsten so viel Wärme, dass sie, auf ein gleiches Volumen Wasser gegossen, dieses beim Daraufblasen gefrieren macht. Das Aethylnitrit löst sich in 48 Th. Wasser. Mit weingeistigem Kali vermischt, setzt es nach einiger Zeit Krystalle von salpetrigsaurem Kalium ab; mit Schwefelammonium zerlegt es sich in Alkohol, Ammoniak, Wasser und Schwefel:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\NO_2\end{matrix}\right\} + 3\,H_2S = C_2H_6O + NH_3 + H_2O + 3\,S.$$

Beim Aufbewahren, namentlich in Berührung mit Wasser, soll es sich unter Stickoxydentwickelung zersetzen.

Amylnitrit (Salpetrigsäure-Amyläther), $\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\NO_2\end{matrix}\right\}$, wurde von Balard (Ann. 42, 311) und Rieckher untersucht. Es entsteht bei gelindem Erwärmen des Fuselöls mit Salpetersäure, wobei das Feuer entfernt werden muss, wenn Blasenwerfen eintritt, und ist eine gelbliche, dem Aethylnitrit ähnlich riechende Flüssigkeit. — Nach Guthrie (Ann. 111, 82) siedet es bei 99°, zersetzt sich in Dampfform bei 260° unter schwacher Explosion, bewirkt beim Einathmen geringer Mengen des Dampfes Blutandrang nach dem Hals und vermehrten Herzschlag, wird durch Kalium unter Bildung von Amylalkohol und von Zink und verdünnter Schwefelsäure bei Gegenwart von Weingeist in Aethylnitrit, Amylalkohol und Ammoniak zersetzt. — Chlor wirkt unter Wärmeentwickelung auf Amylnitrit ein und wird jenes zuletzt bei 100° im zerstreuten Licht durchgeleitet, so entsteht eine farblose, der Ananas ähnlich riechende, bitter schmeckende Flüssigkeit, von 1,2333 spec. Gew. bei 12°, die sich im Wasser nicht löst und bei 90° unter Zersetzung ins Sieden kommt; sie scheint die Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}C_5H_9Cl_2\\NO_2\end{matrix}\right\}$ zu besitzen. — Phosphor löst sich beim Erwärmen im Amylnitrit auf und wird oxydirt, wobei die Temperatur auf 121° steigen kann; es entweicht Stickstoff, Stickoxydul und Stickoxyd und es bleibt ein Rückstand, der nach dem Erhitzen auf 150°, wiederholtem Lösen in Weingeist und Fällen mit Wasser und Trocknen im Vacuum eine ölige, saure Flüssigkeit ist. Diese Säure scheint die Formel: $C_{10}H_{22}NPO_4$ (biamyl-nitrophosphorige Säure) zu besitzen und bildet ein zerfliessliches Kaliumsalz, aus welchem verdünnte Mineralsäuren die Säure wieder in Oeltropfen abscheiden.

§. 79. Die Verbindungen der Alkoholradicale mit den fünfatomigen Elementen — N, P, As, Sb, Bi — besitzen meistens basische Eigenschaften.

Schon im §. 37 sind die Stickstoffbasen und ihre wichtigsten Eigenschaften angeführt: Es wurden drei, vom Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ abgeleitete Gruppen unterschieden:

$$\left.\begin{matrix}\text{Є}_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N, \quad \left.\begin{matrix}\text{Є}_2H_5\\\text{Є}_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N, \quad \left.\begin{matrix}\text{Є}_2H_5\\\text{Є}_2H_5\\\text{Є}_2H_5\end{matrix}\right\}N,$$

Amidbase. Imidbase. Nitrilbase.

und eine vierte Gruppe, die auf den gemischten Typus $\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N\\\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}$ bezogen wird:

$$\left.\begin{matrix}N(\text{Є}_2H_5)_4\\H\end{matrix}\right\}\Theta.$$

Ammoniumbase.

Von den Phosphorbasen sind nur die den Nitrilbasen, $\left.\begin{matrix}\text{Є}_2H_5\\\text{Є}_2H_5\\\text{Є}_2H_5\end{matrix}\right\}P$, und den Ammoniumbasen, $\left.\begin{matrix}P(\text{Є}_2H_5)_4\\H\end{matrix}\right\}\Theta$, entsprechenden Verbindungen bekannt.

Während aber die Nitrilbasen des Stickstoffs sich nicht direct mit Θ, S, Cl_2, Br_2, J_2 vereinigen, sondern nur nach Art des Ammoniaks, z. B. mit HCl eine Verbindung eingehen:

$$N(\text{Є}_2H_5)_3, HCl,$$

Salzsaures Aethylamin.

bilden die Nitrilbasen des Phosphors sowohl mit den Wasserstoffsäuren Verbindungen:

$$P(\text{Є}_2H_5)_3, HCl,$$

Salzsaures Triäthylphosphin.

als auch mit Θ, S, Cl_2 u. s. w.:

$$P(\text{Є}_2H_5)_3\Theta, \qquad P(\text{Є}_2H_5)_3Cl_2.$$

Triäthylphosphinoxyd. Triäthylphosphinchlorid.

Die Oxydhydrate der Ammoniumbasen des Stickstoffs und Phosphors sind dem Kalihydrat ähnliche Verbindungen, die sich in höherer Temperatur, aber nicht nach ein und derselben Gleichung, zerlegen:

$$\left.\begin{matrix}N(\text{Є}_2H_5)_4\\H\end{matrix}\right\}\Theta = N(\text{Є}_2H_5)_3 + \text{Є}_2H_4 + H_2\Theta;$$

Tetraäthylammoniumoxydhydrat. Triäthylamin. Elayl.

$$\left.\begin{matrix}P(C_2H_5)_4\\H\end{matrix}\right\}O = P(C_2H_5)_3O + C_2H_6.$$

Phosphäthylium-oxydhydrat. — Triäthylphosphinoxyd. — Aethylwasserstoff.

Mannigfaltiger sind die Formeln der Arsenbasen.

Es sind unzersetzt flüchtige, den Nitrilbasen entsprechende Verbindungen bekannt:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}As.$$

Triäthylarsin.

Diese vereinigen sich nicht, wie die Nitrilbasen des Stickstoffs, mit den Wasserstoffsäuren, sondern nur mit O, Cl_2 u. s. w.:

$$As(C_2H_5)_3O, \qquad As(C_2H_5)_3Cl_2.$$

Triäthylarsinoxyd. — Triäthylarsinchlorür.

Das Arsen bildet dem Ammoniumoxydhydrat entsprechende, nicht unzersetzt flüchtige Verbindungen:

$$\left.\begin{matrix}As(C_2H_5)_4\\H\end{matrix}\right\}O,$$

Arsenäthyliumoxydhydrat.

deren Zersetzung bei der Destillation noch nicht untersucht ist. Aber das Chlorür dieser Verbindung zerlegt sich — wie die correspondirenden Stickstoff- und Phosphorverbindungen — in höherer Temperatur:

$$As(C_2H_5)_4Cl = As(C_2H_5)_3 + C_2H_5Cl.$$

Arsenäthyliumchlorür. — Triäthylarsin. — Aethylchlorür.

Erhitzt man Triäthylarsinchlorür, so erfolgt Zersetzung nach folgender Gleichung:

$$As(C_2H_5)_3Cl_2 = As(C_2H_5)_2Cl + C_2H_5Cl.$$

Triäthylarsinchlorür. — Biäthylarsinchlorür. — Chloräthyl.

Es entsteht das Chlorür einer neuen Basis, die in isolirter Form:

$$\left.\begin{matrix}As(C_2H_5)_2\\As(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}$$

Biäthylarsin (Aethylkakodyl).

und deren Oxyd:

$$\left.\begin{matrix}As(C_2H_5)_2\\As(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}O$$

Biäthylarsinoxyd.

zusammengesetzt ist.

Das Chlorür dieser neuen Basis, $As(C_2H_5)_2Cl$, vereinigt sich unter gewissen Verhältnissen mit Cl_2, welche Verbindung aber leicht nach folgender Gleichung zerfällt:

$$As(C_2H_5)_2Cl_3 = As(C_2H_5)Cl_2 + C_2H_5Cl.$$

Arsenbiäthyltrichlorür. — Arsenmonoäthylbichlorür. — Chloräthyl.

Das Oxyd des Arsenmonoäthyls ist $As(C_2H_5)\Theta$ zusammengesetzt.

Das Arsenmonomethylbichlorür vereinigt sich endlich unter 0^0 noch mit Cl_2 und bildet eine Verbindung, die über 0^0 auf folgende Weise zerfällt:

$$\underset{\text{Arsenmonoäthyl-tetrachlorür.}}{As(C_2H_5)Cl_4} = \underset{\text{Arsen-chlorür.}}{AsCl_3} + \underset{\text{Chloräthyl.}}{C_2H_5Cl.}$$

Man kennt also zwei Reihen der Arsenverbindungen, in welchen das fünfatomige As entweder mit 5 oder mit 3 einatomigen (einfachen oder zusammengesetzten) Radicalen verbunden ist:

$As(C_2H_5)_4Cl$ . . . . $As(C_2H_5)_3$,
$As(C_2H_5)_3Cl_2$ . . . . $As(C_2H_5)_2Cl$,
$As(C_2H_5)_2Cl_3$ . . . . $As(C_2H_5)Cl_2$,
$As(C_2H_5)Cl_4$ . . . . $AsCl_3$.

Die Verbindungen der ersten Reihe zersetzen sich in höherer Temperatur und liefern die unzersetzt flüchtigen Verbindungen der zweiten Reihe.

Die Antimonbasen entsprechen entweder den Nitrilbasen:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}Sb$$

Triäthylstibin.

und verbinden sich wie die Nitrilbasen des Arsens nur mit Θ, Cl_2 u. s. w., nicht mit den Wasserstoffsäuren HCl u. s. w.; oder sie sind Ammoniumbasen, deren nicht flüchtige Oxydhydrate:

$$\left.\begin{matrix}Sb(C_2H_5)_4\\H\end{matrix}\right\}\Theta,$$

Antimonäthyliumoxydhydrat.

zusammengesetzt sind.

Von den Wismuthbasen kennt man nur Verbindungen der Form $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}Bi$, die sich mit Θ und wahrscheinlich Cl_2 u. s. w. vereinigen, und wenig beständige Verbindungen von der Zusammensetzung:

$$\underset{\text{Wismuthäthyl-oxyd.}}{Bi(C_2H_5)\Theta} \text{ und } \underset{\text{Wismuthäthyl-jodür.}}{Bi(C_2H_5)J_2.}$$

Stickstoffbasen.

§. 80. Diese Verbindungen gehören zu den interessantesten der organischen Chemie. Ihr Studium (und das des Anilins) hat am meisten Licht über die Constitution der zahlreichen stickstoffhaltigen Verbindungen verbreitet und erst seit ihrer Entdeckung hat man Aussicht, die rationelle Zusammensetzung der natürlich vorkommenden Alkaloide zu ermitteln.

Wir bringen hier die Aminbasen in zwei Abtheilungen: In die Ammoniakbasen, welche im isolirten Zustande als Ammoniak zu betrachten sind, in welchem 1, 2 oder 3 At. H durch Alkoholradicale ersetzt wurden; und in die Ammoniumbasen, die ein nicht isolirbares Radical enthalten. Die Oxydhydrate der Ammoniumbasen leitet man vom gemischten Typus Ammoniumoxydhydrat ab, in welchem man 4 At. H durch 4 Alkoholradicale ersetzt annimmt. — In den Ammoniakbasen sind also 1, 2 oder höchstens 3, in den Ammoniumbasen immer 4 Alkoholradicale enthalten. In ihren Eigenschaften treten als besonders wesentliche Unterschiede hervor, dass die Ammoniakbasen, wie das Ammoniak selbst, flüchtig sind und in den meisten Reactionen dem Ammoniak sehr gleichen, die Oxydhydrate der Ammoniumbasen dagegen nicht flüchtig sind und in ihrem Verhalten grosse Aehnlichkeit mit dem Kalihydrat zeigen.

Durch stufenweise Ersetzung der Wasserstoffatome im Ammoniak durch Alkoholradicale werden die Ammoniakbasen immer schwerer löslich in Wasser: Aethylamin ist sehr leicht, Biäthylamin weniger und Triäthylamin noch weniger löslich in Wasser. Durch Assimilation eines vierten Alkoholradicals, bei Uebergang in eine Ammoniumbase, finden wir das Oxydhydrat derselben in jedem Verhältniss löslich in Wasser. Umgekehrt ist die Löslichkeit der Platinsalze: Das des Aethylamins ist wenig, das des Biäthylamins weit mehr und das des Triäthylamins sehr leicht löslich in Wasser, das Platinsalz des Tetraäthylammoniums ist dagegen kaum löslich.

Die Entdeckung der Aminbasen geschah 1848 durch Wurtz (Ann. 71, 326), als er die Aether der Cyansäure und Cyanursäure mit Kali destillirte, z. B.:

$$\underset{\text{Cyansäure-Methyläther.}}{C_2H_3NO} + 2\,KHO = \underset{\text{Methylamin.}}{CH_5N} + CK_2O_3.$$

Es bilden sich auf diese Weise nur Ammoniakbasen, in welchen 1 At. H durch ein Alkoholradical ersetzt ist, sogenannte Amidbasen.

Eine bequemere Methode ihrer Darstellung fand Hofmann 1850 (Ann. 74, 159), die in Einwirkung der Bromüre oder Jodüre der Alkohole auf Ammoniak besteht; die dabei sich bildenden bromwasserstoffsauren oder jodwasserstoffsauren Salze werden durch Destillation mit Kalk oder Kali zerlegt:

$$\underset{\text{Methylbromür.}}{CH_3Br} + H_3N = \underset{\text{Bromwasserstoffsaures Methylamin.}}{(CH_3)H_2N, HBr.}$$

Dieselbe Reaction benutzt man, um die Ammoniakbasen mit 2 Alkoholradicalen, die Imidbasen, und mit 3 Alkoholradicalen, die Nitrilbasen, zu erhalten; statt Ammoniak bringt man dann eine Amidbasis mit dem Bromür zusammen und bekommt die Bromwasserstoffverbindung einer Imidbasis:

$$\underset{\text{Methylbromür.}}{CH_3Br} + \underset{\text{Methylamin.}}{(CH_3)H_2N} = \underset{\text{Bromwasserstoffsaures Bimethylamin.}}{(CH_3)_2HN, HBr,}$$

welche endlich nochmals mit dem Bromür des Alkohols zusammengebracht eine Nitrilbasis liefert. (Vergl. §. 37.)

Später (1851. Ann. 78, 254) beobachtete derselbe Chemiker die Umwandlung der flüchtigen Ammoniakbasen in nicht flüchtige Ammoniumbasen, als er die Jodüre der Alkohole mit den Nitrilbasen mischte. Der Vorgang bei dieser Metamorphose ist scheinbar derselbe, wie bei Bildung eines jodwasserstoffsauren Salzes der Nitrilbasis, der nämlich als directe Vereinigung der beiden auf einander wirkenden Verbindungen aufgefasst werden kann. Aber die Verschiedenheit in den Eigenschaften der Ammoniumbasen und Ammoniakbasen lässt eine Umlagerung der Atome vermuthen; während z. B. das jodwasserstoffsaure Triäthylamin von Kali unter Abscheidung des flüchtigen Triäthylamins zersetzt wird, bleibt das Tetraäthylammoniumjodür in Berührung mit Kali unverändert, und nur mit Silberoxyd kann daraus das Tetraäthylammoniumoxydhydrat dargestellt werden.

Amidbasen, $\left.\begin{matrix} Є_n H_{2n+1} \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N.$

§. 81.

	Formel und Gewicht eines Molecüls.	Siedepunkt.	Specifisches Gewicht.	Berechnete Dampfdichte.	Specifisches Volumen.
Methylamin	$\left.\begin{matrix} ЄH_3 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$ 31	Einige Grade unter 0°		1,08	
Aethylamin	$\left.\begin{matrix} Є_2H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$ 45	18°,7	0,696 bei 8°	1,56	62,8
Butylamin	$\left.\begin{matrix} Є_4H_9 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$ 73	69° — 70°		2,53	106,8
Amylamin	$\left.\begin{matrix} Є_5H_{11} \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$ 87	94°	0,750 bei 18°	3,01	128,8
Caprylamin	$\left.\begin{matrix} Є_8H_{17} \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$ 129	170°	0,786	4,46	194,8

Ausser nach den im vorigen §. genannten Methoden — Kochen der Cyansäure oder Cyanursäureäther mit Kali und Vermischen der Bromüre oder Jodüre der Alkohole mit Ammoniak — erhält man die Amidbasen bei Destillation thierischer Materien, z. B. der Knochen, beim Erhitzen mehrerer Alkaloide mit Kali u. s. w.

Je geringer der Kohlenstoffgehalt in ihnen ist, desto ähnlicher sind sie dem Ammoniak; so ist das Methylamin bei 0° gasförmig, wird von Wasser in grosser Menge absorbirt, und die wässrige Lösung ver-

hält sich gegen Metallsalze fast genau wie Ammoniak; das Aethylamin ist zwar erst über 18° gasförmig, die wässrige Lösung hat aber noch die meisten Eigenschaften mit dem Ammoniak gemein. Die Amidbasen mit höherem Kohlenstoffgehalt, Butylamin, Amylamin u. s. w., können nicht leicht mehr mit dem Ammoniak verwechselt werden. Folgende Eigenschaften dienen zur schnellen Unterscheidung der Amidbasen von Ammoniak: Die Amidbasen riechen nach Ammoniak, aber zugleich nach Seefischen. Sie sind brennbar und man kann dieses darthun, wenn man auch nur über sehr geringe Mengen eines Salzes zu verfügen hat: das Salz wird in ein unten zugeschmolzenes Glasröhrchen gebracht, ein Tropfen concentrirter Kalilauge darauf gegossen und erwärmt; das entweichende Gas lässt sich an der Mündung des Röhrchens entzünden. Die Amidbasen verbinden sich mit Salzsäure zu Salzen, die in absolutem Alkohol löslich sind und die von beigemengtem Salmiak durch Anwendung dieses Lösungsmittels getrennt werden können; mit Platinchlorid giebt die concentrirte Lösung der salzsauren Amidbasis einen gelben Niederschlag, der aber weit leichter löslich als Platinsalmiak ist und sich aus wässriger Lösung in Schüppchen abscheidet, während Platinsalmiak in Oktaedern krystallisirt.

Die Amidbasen bewirken in den meisten Fällen dieselbe Zersetzung wie das Ammoniak. In der Zusammensetzung findet sich zwischen dem von der Amidbasis und von dem Ammoniak gebildeten Producte dieselbe Differenz, wie zwischen der Amidbasis und dem Ammoniak selbst; nämlich an der Stelle 1 At. H in dem einen befindet sich 1 At. Alkoholradical in dem andern Producte. Wird z. B. ein zusammengesetzter Aether mit Ammoniak oder einer Amidbasis behandelt, so entstehen Amide der Säure:

$$\underset{\text{Oxaläther.}}{C_2(C_2H_5)_2O_4} + \underset{\text{Ammoniak.}}{\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2} = \underset{\text{Weingeist.}}{2\,C_2H_6O} + \underset{\text{Oxamid.}}{\left.\begin{matrix}C_2O_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2};$$

$$C_2(C_2H_5)_2O_4 + \underset{\text{Methylamin.}}{\left.\begin{matrix}(CH_3)_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2} = 2\,C_2H_6O + \underset{\text{Bimethyloxamid.}}{\left.\begin{matrix}C_2O_2\\(CH_3)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2}.$$

In dem Bimethyloxamid befinden sich für 2 At. H des Oxamids 2 At. CH_3.

Salpetrige Säure zerlegt sich mit den Amidbasen in Wasser, Stickstoff und einen Salpetrigsäure-Aether (Hofmann 1850. Ann. 75, 356):

$$\underset{\text{Aethylamin.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N} + N_2O_3 = \underset{\text{Salpetrigsäure-Aethyläther.}}{C_2H_5NO_2} + H_2O + N_2.$$

Am schönsten gelingt diese Zersetzung, wenn man zu der mit überschüssiger Salzsäure vermischten Basis ein salpetrigsaures Salz (z. B. geglühten Salpeter) bringt.

§. 82. Methylamin, $\left.\begin{matrix}CH_3\\H\\H\end{matrix}\right\}N$. — Jodmethyl wirkt auf Ammoniak schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung der Jodüre von

Ammoniak, Methylamin, Bimethylamin, Trimethylamin und Tetramethylammonium, von welchen ersteres und letzteres in vorwiegender Menge entstehen. (Hofmann, Ann. 79, 16.) Cyansäure- oder Cyanursäure-Methyläther liefern Methylamin bei Destillation mit concentrirter Kalilauge. (Wurtz, Ann. 71, 330.) Nach Juncadella (Ann. 110, 254) soll man Salpetersäure-Methyläther mit dem dreifachen Gewicht weingeistigen Ammoniaks in zugeschmolzenen Röhren mehrere Tage auf 100° erhitzen, den Inhalt der Röhre dann mit Kalilauge destilliren, das Destillat mit Salzsäure sättigen und den beim Abdampfen bleibenden Rückstand von Salmiak und salzsaurem Methylamin mit Weingeist trennen. Man erhält das Methylamin aus Kaffein, Codein, Morphin bei Destillation mit Kali, aus Kreatin und Sarkosin beim Erhitzen mit Natronkalk, aus Glycocoll beim Erhitzen mit Baryt; es kommt vor im Knochenöl u. s. w. — Das getrocknete salzsaure Methylamin wird mit dem doppelten Gewicht gebrannten Kalks erwärmt, das Gas durch ein mit Kalistückchen gefülltes Rohr geleitet und über Quecksilber aufgefangen.

Das Methylamin riecht ammoniakalisch und wird einige Grade unter 0° zu einer farblosen Flüssigkeit condensirt. Wasser absorbirt bei 12°,5 1153,7 und bei 25° 959 Vol. des Gases; es wird von Kohle verschluckt, verdichtet sich mit einem gleichen Volumen Salzsäure und mit seinem halben Volumen Kohlensäure. Angezündet, brennt es mit gelblicher Flamme, durch ein rothglühendes Rohr geleitet, zerfällt es in Wasserstoff, Kohlenwasserstoff, Cyanwasserstoff und Cyanammonium, mit Kalium erhitzt, liefert es Cyankalium und Wasserstoff (4 Vol. Methylamin geben 10 Vol. Wasserstoff). — Die wässrige Lösung des Methylamins reagirt stark alkalisch, schmeckt kaustisch und riecht wie das Gas; gegen Metallsalze verhält sie sich wie wässriges Ammoniak, nur löst sich der in Kadmium-, Kobalt- und Nickelsalzen erzeugte Niederschlag im Ueberschuss des Fällungsmittels nicht wieder auf. Jod löst sich darin unter Bildung von jodwasserstoffsaurem Methylamin und einer granatrothen Verbindung, CH_3J_2N, Bijodmethylamin, die beim Erhitzen ohne Explosion zersetzt wird. Salzsaures Methylamin, CH_5N,HCl, krystallisirt aus kochendem Alkohol in grossen, zerfliesslichen Blättern, die erst über 100° schmelzen und in höherer Temperatur sublimiren. Mit Platinchlorid giebt die Lösung dieses Salzes einen Niederschlag, der aus warmem Wasser in goldgelben Schüppchen krystallisirt; die Zusammensetzung ist $CH_5NHCl,PtCl_2$. Schwefelsaures Methylamin krystallisirt nicht, löst sich leicht in Wasser, nicht in Alkohol. (Wurtz, Ann. 71, 330; 76, 317.)

Aethylamin, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N$. — Bromäthyl und wässriges Ammoniak vereinigen sich bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb mehrerer Tage, bei 100°, oder wenn statt des wässrigen weingeistiges Ammoniak angewandt wird, in kürzerer Zeit zu bromwasserstoffsaurem Aethylamin (Hofmann, Ann. 74, 159). Cyansäure- oder Cyanursäure-Aethyläther liefern bei Destillation mit Kali Aethylamin. (Wurtz, Ann. 71, 330.) Schwefelsäure-Aethyläther nimmt trocknes Ammoniak auf, es entsteht sulfäthaminsaures Ammonium, das beim Kochen mit kohlensaurem Barium das Ammoniak verliert und dann bei Destillation mit Kalilauge Aethylamin liefert. (Strecker, Ann. 75, 51.) Alanin liefert bei trockner De-

stillation Aethylamin und Kohlensäure. — Salpetersäure - Aethyläther wird mit weingeistigem Ammoniak erwärmt und verfahren, wie beim Methylamin angegeben ist (Juncadella). Reines Aethylamin gewinnt man durch Destillation der trocknen salzsauren Verbindung mit gebranntem Kalk und Condensation der über Kalistückchen geleiteten Flüssigkeit in Röhren, welche in eine Kältemischung gestellt sind; man bewahrt es in zugeschmolzenen Röhren auf.

Es ist eine leicht bewegliche bei 18⁰,7 siedende Flüssigkeit, die in einer Mischung von Aether und fester Kohlensäure nicht fest wird. Angezündet brennt es mit bläulicher Flamme; durch ein rothglühendes Rohr geleitet, wird es in Blausäure, Ammoniak, Wasserstoff und Spuren von Kohlenwasserstoff und Stickgas zerlegt. Mit Wasser mischt es sich in allen Verhältnissen, und die Lösung zeigt fast alle Reactionen der Methylaminlösung; bemerkenswerth ist die Löslichkeit des gefällten Thonerdehydrats in überschüssigem Aethylamin. — Chlor fällt aus der wässrigen Lösung bei 91⁰ siedendes, ölförmiges Bichloräthylamin, $\text{Ɵ}_2 H_5 Cl_2 N$. Wird Schwefelwasserstoff zu dem unter Wasser befindlichen Bichloräthylamin geleitet, so entsteht salzsaures Aethylamin unter Abscheidung von Schwefel (Baeyer, Ann. 107, 281):

$$\text{Ɵ}_2 H_5 Cl_2 N + 2 H_2 \text{Ş} = \underbrace{\text{Ɵ}_2 H_7 N, HCl}_{\text{Salzsaures Aethylamin.}} + HCl + 2\,\text{Ş}.$$

Brom und Jod bilden dem Bichloräthylamin entsprechende Verbindungen.

Aethylamin treibt das Ammoniak aus; beim Abdampfen von Salmiak mit überschüssigem Aethylamin bleibt salzsaures Aethylamin.

Salzsaures Aethylamin, $\text{Ɵ}_2 H_7 N, HCl$. Grosse zerfliessliche und auch in absolutem Alkohol lösliche Blättchen, die zwischen 76⁰ bis 80⁰ schmelzen, zwischen 315⁰ und 320⁰ Dämpfe ausstossen und beim Erkalten zu einer weissen amorphen Masse erstarren, die erst wieder bei 260⁰ flüssig wird. In wässriger Lösung werden sie bei anhaltender Einwirkung des Chlors im Sonnenlicht in Chlorkohlenstoff, $\text{Ɵ}_2 Cl_6$, und Salmiak zerlegt (Geuther und Hofacker, Ann. 108, 52). — Platinchlorid fällt gelbe, in Wasser lösliche Schuppen, $\text{Ɵ}_2 H_7 N, HCl, PtCl_2$. — Schwefelsaures Aethylamin ist nicht krystallisirbar, zerfliesst an der Luft und löst sich in absolutem Weingeist (Unterschied von schwefelsaurem Methylamin). (Wurtz, Ann. 71, 334; 76, 325.)

Butylamin, $\left.\begin{matrix}\text{Ɵ}_4 H_9\\ H\\ H\end{matrix}\right\} N$. (Wurtz 1852. Ann. 93, 124.) — Ein Gemisch von 2 Th. butylschwefelsaurem Kalium und 1 Th. trocknem cyansaurem Kalium wird destillirt und das Destillat (aus Cyanursäure- und Cyansäure-Butyläther bestehend) mit weingeistigem Kali gekocht; es entweicht Butylamin, welches in das salzsaure Salz verwandelt und aus diesem durch Erwärmen mit gebranntem Kalk abgeschieden wird. — Es ist eine ammoniakalisch, etwas aromatisch riechende Flüssigkeit, die mit leuchtender Flamme brennt und in Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löslich ist. Die wässrige Lösung fällt die meisten Metallsalze, die durch Ammoniak gefällt werden, löst aber nicht die Hydrate des Nickels, Cadmiums und Chroms, dagegen das Thonerdehydrat auf. — Salzsaures Butylamin, $\text{Ɵ}_4 H_{11} N, HCl$, krystallisirt in zerfliesslichen Nadeln, schmilzt über 100⁰ und ver-

flüchtigt sich beim Erhitzen ohne Rückstand. Das Doppelsalz mit Platinchlorid krystallisirt in orangegelben Blättchen, die in Wasser und Alkohol löslich sind.

In den basischen Producten des Knochenöls hat Andersen 1848 (Ann. 70, 32) eine Substanz gefunden und Petinin genannt, die isomerisch, wahrscheinlich identisch mit dem Butylamin ist. Die bei der Destillation des Knochenöls übergehenden flüchtigen Producte schüttelt man mit Schwefelsäure, destillirt die saure Lösung mit Kalk, versetzt das Destillat mit Aetzkali, hebt das sich erhebende Oel ab und scheidet aus diesem durch fractionirte Destillationen das bei 70°,5 (79°) siedende Petinin. Die von dieser Base angegebenen Eigenschaften stimmen mit denen des Butylamins überein.

Amylamin, $\left.\begin{matrix} C_5H_{11} \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$. — Cyansäure- oder Cyanursäure-Amyläther geben bei Destillation mit Kali diese Basis (Wurtz, Ann. 71, 340). Jodamyl wirkt nur langsam auf Ammoniak ein. Brucin liefert bei trockner Destillation Kohlensäure und Amylamin. (Schwanert 1857. Ann. 102, 221). — Das Amylamin, aus der salzsauren Verbindung durch Destillation mit Kalk gewonnen, ist ein farbloses, ammoniakalisch und zugleich nach Fuselöl riechendes Liquidum. Es mischt sich mit Wasser in allen Verhältnissen und die Lösung fällt die meisten Metallsalze. Salzsaures Amylamin, $C_5H_{13}N,HCl$, krystallisirt in weissen, fettig anzufühlenden Schuppen, die in Wasser und Weingeist löslich sind und mit Platinchlorid goldgelbe Schuppen eines in Wasser ziemlich leicht löslichen Salzes, $C_5H_{13}N,HCl,PtCl_2$, geben. (Wurtz, Ann. 71, 340; 76, 334.)

Caprylamin, $\left.\begin{matrix} C_8H_{17} \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$. — Jodcapryl wird mit weingeistigem Ammoniak mehrere Tage auf 100° erhitzt, die Flüssigkeit grösstentheils abdestillirt und der Rückstand mit Kali destillirt. Das Caprylamin ist eine farblose, nach Fischen riechende, stark alkalische Flüssigkeit. Das salzsaure Caprylamin, $C_8H_{19}N,HCl$, bildet zerfliessliche, grosse Blätter, deren Lösung mit Platinchlorid einen Niederschlag, $C_8H_{19}N, HCl, PtCl_2$, giebt, welcher kaum in kaltem, leichter in heissem Wasser, ziemlich leicht in Weingeist und sehr leicht in Aether löslich ist. (Cahours, Ann. 92, 399. Squire, Ann. 92, 400.)

Imidbasen, $\left.\begin{matrix} C_n H_{2n+1} \\ C_n H_{2n+1} \\ H \end{matrix}\right\} N$.

§. 83.

	Formel und Gewicht eines Molecüls.		Siedepunkt.	Spec. Gewicht des Dampfes.
Bimethylamin	C_2H_7N	45		1,56
Biäthylamin	$C_4H_{11}N$	73	57°	2,53
Biamylamin	$C_{10}H_{23}N$	157	170°	5,43
Aethyl-Caprylamin	$C_{10}H_{23}N$	157		5,43

Diese Basen entstehen bei Einwirkung der Jodüre oder Bromüre der Alkohole auf die Amidbasen und besitzen, so weit ihre Eigenschaften schon geprüft sind, grosse Aehnlichkeit mit den letzteren. Mit salpetriger Säure behandelt, zerlegen sie sich nach der Gleichung:

$$2 \left.\begin{matrix} \mathrm{C_2H_5} \\ \mathrm{C_2H_5} \\ \mathrm{H} \end{matrix}\right\} \mathrm{N} + 3\, \mathrm{N_2O_3} = 4 \left.\begin{matrix} \mathrm{C_2H_5} \\ \mathrm{NO_2} \end{matrix}\right\} + \mathrm{H_2O} + 4\,\mathrm{N}.$$

(Riche, Ann. 111, 91.)

Bimethylamin, $\left.\begin{matrix} \mathrm{CH_3} \\ \mathrm{CH_3} \\ \mathrm{H} \end{matrix}\right\}\mathrm{N}$. — Durch Einwirkung des Jodmethyls auf Methylamin ist es noch nicht in reinem Zustande dargestellt worden. Wenn die Verbindung des Aldehydammoniaks mit schwefliger Säure auf 140⁰ bis 150⁰ erhitzt, oder die wässrige Lösung für sich, oder die trockne Verbindung mit Kalk und Kalkhydrat destillirt wird, tritt Bimethylamin auf. (Gössmann und Petersen 1857. Ann. 102, 317.) Aus der salzsauren Verbindung wird es durch Kali als brennbares Gas abgeschieden. Das salzsaure Bimethylamin, $\mathrm{C_2H_7N,HCl}$, bildet weisse, blättrig krystallinische Massen, ist leicht schmelzbar, zerfliesslich und auch in Weingeist sehr löslich; mit Platinchlorid giebt seine Lösung einen in Wasser ziemlich schwer löslichen gelben Niederschlag, $\mathrm{C_2H_7N,HCl, PtCl_2}$.

Biäthylamin, $\left.\begin{matrix} \mathrm{C_2H_5} \\ \mathrm{C_2H_5} \\ \mathrm{H} \end{matrix}\right\}\mathrm{N}$. — Die wässrige Lösung des Aethylamins wird von überschüssigem Bromäthyl in einigen Stunden in bromwasserstoffsaures Biäthylamin verwandelt, welches bei Destillation mit Kali das Biäthylamin als brennbare, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit liefert. Die salzsaure Verbindung giebt mit Platinchlorid ein in orangerothen Körnern anschiessendes, ziemlich lösliches Platinsalz, $\mathrm{C_4H_{11}N, HCl, PtCl_2}$. (Hofmann, Ann. 74, 101.)

Biamylamin, $\left.\begin{matrix} \mathrm{C_5H_{11}} \\ \mathrm{C_5H_{11}} \\ \mathrm{H} \end{matrix}\right\}\mathrm{N}$. — Bromamyl verwandelt bei 100⁰ das Amylamin rasch in bromwasserstoffsaures Biamylamin. Die Basis selbst ist ein leichtes, in Wasser wenig lösliches Oel, das aromatisch riecht. Die Salze sind in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich. Salzsaures Biamylamin, $\mathrm{C_{10}H_{23}N,HCl}$, giebt mit Platinchlorid ein Salz, $\mathrm{C_{10}H_{23}N,HCl,PtCl_2}$, das sich häufig in Oeltropfen ausscheidet, die allmälig erstarren. (Hofmann, Ann. 79, 20.)

Nitrilbasen. $\left.\begin{matrix} C_n H_{2n+1} \\ C_n H_{2n+1} \\ C_n H_{2n+1} \end{matrix}\right\} N.$

§. 84.

	Formel und Gewicht eines Moleciils.		Siedepunkt.	Spec. Gewicht des Dampfes.
Trimethylamin	C_3H_9N	59	4° bis 5°	2,04
Triäthylamin	$C_6H_{15}N$	101		3,49
Methyl-Aethyl-Amylamin . . .	$C_8H_{19}N$	129	135°	4,46
Diäthyl-Amylamin	$C_9H_{21}N$	143	154°	4,95
Triamylamin	$C_{15}H_{33}N$	227	257°	7,86
Tricetylamin	$C_{48}H_{99}N$	689		

Sie entstehen bei Einwirkung der Jodüre oder Bromüre der Alkohole auf die Imidbasen, ferner bei Destillation der Oxydhydrate oder Jodüre der Ammoniumbasen und bei Einwirkung von Natriumäthylat auf Cyansäureäther, z. B.:

$$(C_2H_5)_4NHO = (C_2H_5)_3N + C_2H_4 + H_2O;$$

Tetraäthylammoniumoxydhydrat. Triäthylamin. Elayl.

$$(C_2H_5)_4NJ = (C_2H_5)_3N + C_2H_5J;$$

Tetraäthylammoniumjodür.

$$CN(C_2H_5)O + 2\,C_2H_5NaO = (C_2H_5)_3N + CNa_2O_3.$$

Cyansäure-Aethyläther. Natriumäthylat.

Einige finden sich auch im Pflanzenreich oder entstehen bei Zersetzung stickstoffhaltiger Substanzen. — Im Allgemeinen gleichen sie noch den Amidbasen und Imidbasen, können von ihnen aber dadurch sogleich unterschieden werden, dass sie durch Aufnahme von noch 1 At. eines Alkoholradicals (bei Behandlung mit den Jodüren der Alkohole) in eine nicht flüchtige Ammoniumbase übergehen.

Trimethylamin, $\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right\} N.$ — Diese Basis findet sich fertig in der Natur (in Chenopodium vulvaria, in den Blüthen von Crataegus oxyacantha) und tritt bei Zersetzung vieler organischer Stoffe auf; man hat sie in der Häringslake, dem Steinkohlentheeröl und Knochenöl nachgewiesen; wahrscheinlich wird sie bei Destillation des Mutterkorns, Codeins und Narcotins mit Kali erhalten u. s. w. Zu ihrer Darstellung können auch die drei oben angegebenen Methoden dienen. — Man hat sie häufig für das isomerische Propylamin $\left(\left.\begin{matrix} C_3H_7 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N\right)$ gehalten, welches jedoch noch unbekannt ist.

Das (aus Häringslake dargestellte) Trimethylamin ist eine wasserhelle Flüssigkeit, die von Wasser und Weingeist mit Heftigkeit absorbirt wird und mit dem gleichen Volumen Wasser vermischt noch brennbar ist. Mit Salzsäure bildet es ein zerfliessliches Salz, welches mit Platinchlorid orangefarbene Oktaeder, $C_3H_9N,HCl,PtCl_2$, liefert. (Winkles 1855. Ann. 93, 321.)

Triäthylamin, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N$. — Diäthylamin und Bromäthyl erstarren schon nach kurzem Sieden zu Krystallen von bromwasserstoffsaurem Triäthylamin; auch durch Destillation des Tetraäthylammoniumoxydhydrats lässt es sich leicht rein erhalten; oder man digerirt einige Stunden Natriumäthylat mit Cyansäure-Aethyläther und destillirt die weingeistige Lösung von Triäthylamin ab. (Hofmann, Ann. 103, 352.) Es ist eine alkalisch reagirende Flüssigkeit. Mit Salzsäure und Platinchlorid liefert es grosse, morgenrothe, rhombische Krystalle, $C_6H_{15}N,HCl,PtCl$; diese Krystalle sind sehr löslich in Wasser und schmelzen schon bei 100°. (Hofmann, Ann. 74, 162.)

Triamylamin, $\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\C_5H_{11}\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}N$. — Es ist eine Flüssigkeit, welche mit Salzsäure eine perlmutterglänzende Salzmasse, $C_{15}H_{33}N,HCl$, bildet; Platinchlorid fällt aus der Lösung dieses Salzes eine zähe, allmälig krystallinisch erstarrende Masse, $C_{15}H_{33}N,HCl,PtCl_2$. (Hofmann, Ann. 79, 22.)

Methyl-Aethyl-Amylamin, $\left.\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}N$. — Es tritt bei Destillation des Methyl-Biäthyl-Amylammoniumoxydhydrats (zugleich mit Elayl und Wasser) auf, ist eine angenehm riechende Flüssigkeit, löst sich wenig in Wasser und langsam in Säuren. Mit Salzsäure und Platinchlorid bildet es ein in Wasser leicht lösliches Salz, $C_8H_{19}N,HCl,PtCl_2$, das sich beim Vermischen concentrirter Lösungen Anfangs gewöhnlich in Oeltropfen ausscheidet, die bald zu Nadeln erstarren. (Hofmann, Ann. 78, 285.)

Diäthyl-Amylamin, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}N$. — Es entsteht bei Destillation von Amyl-Triäthylammoniumoxydhydrat und ist eine nicht unangenehm riechende Flüssigkeit, die sich in Wasser wenig löst. — Mit Salzsäure und Platinchlorid liefert es leicht lösliche, orangegelbe Nadeln, $C_9H_{21}N,HCl,PtCl_2$. (Hofmann, Ann. 78, 282.)

Tricetylamin, $\left.\begin{matrix}C_{16}H_{33}\\C_{16}H_{33}\\C_{16}H_{33}\end{matrix}\right\}N$. — Man leitet durch Cetyljodür, das auf 180° erhitzt ist, Ammoniakgas und krystallisirt die vom ausgeschiedenen Jodammonium noch warm abgegossene Masse aus heissem Alkohol um, woraus sie in farblosen, bei 39° schmelzenden Nadeln anschiesst. Die Salze sind unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist

und Aether. Die weingeistige Lösung der salzsauren Verbindung giebt mit Platinchlorid einen gelben, pulverigen Niederschlag, $Є_{48}H_{99}N, HCl, PtCl_2$. (Fridau 1852. Ann. 83, 25.)

Ammoniumbasen.

§. 85. Es ist schon §. 76 erwähnt, dass Hofmann 1851 (Ann. 78, 253; 79, 11) die Jodüre dieser Basen durch Einwirkung der Alkoholjodüre auf die Nitrilbasen darstellte und dass aus diesen Jodüren mit Silberoxyd (nicht mit Kali) die nicht flüchtigen Oxydhydrate erhalten werden. — Die Entdeckung dieser Basen ist für die Ammoniumtheorie eine starke Stütze geworden. Schon Berzelius nahm an, dass die Auflösung des Ammoniaks in Wasser Ammoniumoxydhydrat enthalte. Dieses Ammoniumoxydhydrat konnte aber auf keine Weise isolirt werden, weil es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser und Ammoniak zersetzt. Dieselbe leichte Zersetzbarkeit des Oxydhydrats finden wir bei den vorhin beschriebenen Amid-, Imid- und Nitrilbasen, und erst wenn das vierte Wasserstoffatom des Ammoniums durch ein Alkoholradical substituirt ist, kann man ein beständigeres Oxydhydrat gewinnen, das einer höhern Temperatur bedarf, um die dem Ammoniak entsprechende Verbindung abzugeben. Aus der Fähigkeit dieses vierten Alkoholradicals ein beständiges Oxydhydrat hervorzubringen — welches durch Eintritt der drei ersten Alkoholradicale für 3 At. H nicht bewirkt wurde — kann wohl geschlossen werden, dass die vier Alkoholradicale nicht alle gleichwerthig in den Ammoniumbasen vorkommen.

Die Oxydhydrate der Ammoniumbasen können durch Verdunstung ihrer Lösungen unter dem Recipienten der Luftpumpe in zerfliesslichen Krystallen, die an der Luft mit Begierde Kohlensäure anziehen, erhalten werden. Ihre Lösung greift die Epidermis wie Kalilauge an, verseift die Fette, zerlegt die zusammengesetzten Aether in den Alkohol und die Säure, kann in der Trommer'schen Zuckerprobe statt des Kalis angewandt werden, verwandelt, wie letzteres, die Hydramide beim Kochen in Basen (z. B. Furfuramid in Furfurin) und zeigt gegen Metallsalze fast genau dieselben Reactionen, wie das Kali. — In höherer Temperatur zersetzen sie sich in eine Nitrilbasis, Wasser und einen Kohlenwasserstoff, $Є_n H_{2n}$:

$$(Є_2H_5)_4NHΘ = (Є_2H_5)_3N + H_2Θ + Є_2H_4.$$

Tetraäthylammoniumoxydhydrat. Triäthylamin. Elayl.

Mit den Säuren bilden die Ammoniumbasen Salze, indem für 1 At. H der Säure $(Є_n H_{2n+1})_4 N$ eintritt; mit Platinchlorid bilden die Chlorverbindungen — gleich dem Chlorkalium — schwer lösliche Doppelsalze. — Die Jodüre zerlegen sich bei der Destillation in eine Nitrilbasis und ein Jodür des Alkohols:

$$(Є_2H_5)_4NJ = (Є_2H_5)_3N + Є_2H_5J.$$

Tetraäthylammoniumjodür. Triäthylamin. Jodäthyl.

Mit Chlor und Jod bilden die Jodide Superchloride und Superjodide.

§. 86. Tetramethylammonium. — Das Jodür $(\mathrm{C}H_3)_4NJ$ bildet sich in grosser Menge in einigen Stunden ohne Anwendung äusserer Wärme, wenn weingeistiges Ammoniak mit Jodmethyl vermischt wird; es setzt sich in weissen Nadeln ab, die in Wasser, aber kaum in Alkohol und Aether, löslich sind. Das mit Silberoxyd daraus abgeschiedene Oxydhydrat trocknet über Schwefelsäure zu einer krystallinischen, zerfliesslichen Masse ein, die sich in höherer Temperatur aufbläht und ohne Gasentwickelung eine alkalische Flüssigkeit liefert. Die Tetramethylammoniumsalze sind krystallisirbar. — Das Platinsalz, $(\mathrm{C}H_3)_4NCl, PtCl_2$, schiesst in gelben, schwer löslichen Oktaedern an.

Tetraäthylammonium. — Das Triäthylamin wird von Bromäthyl nur langsam verändert, verwandelt sich dagegen mit Jodäthyl bei gewöhnlicher Temperatur schon in einigen Tagen, bei 100° in weit kürzerer Zeit, in eine Krystallmasse, die aus Tetraäthylammoniumjodür, $(\mathrm{C}_2H_5)_4NJ$, besteht. Sie ist leicht in Wasser, auch in Weingeist, aber nicht in Aether löslich, wird durch Kali aus der wässrigen Lösung wieder ausgeschieden und zersetzt sich bei der Destillation in Jodäthyl und Triäthylamin, welche sich bald in der Vorlage wieder zu der ursprünglichen Verbindung vereinigen. Das mit Silberoxyd abgeschiedene Tetraäthylammoniumoxydhydrat, $(\mathrm{C}_2H_5)_4NH\Theta$, wird beim Verdunsten seiner wässrigen Lösung über Schwefelsäure in feinen zerfliesslichen Krystallen erhalten, in welchen aber wahrscheinlich noch Krystallwasser vorkommt. Die Lösung zersetzt sich beim Abdampfen im Wasserbade und verflüchtigt sich allmälig; die Zersetzungsproducte, in welche die Base auch bei trockner Destillation zerfällt, sind Triäthylamin, Elayl und Wasser. Bei anhaltendem Kochen der wässrigen Lösung des Oxydhydrats mit Jodäthyl werden Weingeist und Tetraäthylammoniumjodür gebildet.

Tetraamylammonium. — Um das Jodür darzustellen, ist mehrtägiges Erhitzen des Triamylamins mit Jodamyl auf 100° erforderlich. Die Krystalle des Jodürs, $(\mathrm{C}_5H_{11})_4NJ$, sind in Wasser schwer löslich und geben mit Silberoxyd das Tetraamylammoniumoxydhydrat, das bei 100° getrocknet $(\mathrm{C}_5H_{11})_4NH\Theta$ zusammengesetzt ist. Es ist weit beständiger, als die Oxydhydrate der vorhin beschriebenen Ammoniumbasen, bei 100° wird es nur wenig zersetzt und bleibt als zähe, halbfeste, sehr zerfliessliche Masse, die erst in höherer Temperatur in Triamylamin, Amylen und Wasser zerfällt. Eine Lösung des Oxydhydrats setzt beim Stehen an einem vor Kohlensäure geschützten Orte grosse, ausgebildete Krystalle ab, welche das Oxydhydrat mit Krystallwasser sind. — Die Salze des Tetraamylammoniums sind ausgezeichnet durch ihre Neigung schöne Krystalle zu bilden.

Dieselbe Methode, welche die Ammoniumbasen mit vier gleichen Alkoholradicalen liefert, gestattet auch, solche mit verschiedenen Alkoholradicalen darzustellen; es ist dazu nur erforderlich, nach einander Jo-

düre mit verschiedenen Alkoholradicalen auf das Ammoniak, die Amidbase u. s. w. einwirken zu lassen. Diese gemischten Ammoniumbasen gleichen in ihren Eigenschaften vollkommen den obigen und nur ihr Verhalten in höherer Temperatur bietet noch ein besonderes Interesse dar.

Amyl-Triäthylammonium. — Das Jodür ist aus Jodamyl und Triäthylamin dargestellt; das Oxydhydrat, $(Ɛ_2H_3)_3(Ɛ_5H_{11})NHƟ$, zerfällt bei der Destillation in Wasser, Elayl und Biäthylamylamin.

Methyl-Diäthyl-Amylammonium. — Biäthylamylamin mit Jodmethyl liefert das Jodür dieser Basis; das Oxydhydrat zerlegt sich in höherer Temperatur in Wasser, Elayl und Methyl-Aethyl-Amylamin.

Die Jodüre der Ammoniumbasen vereinigen sich, wie Weltzien 1853 entdeckte, mit Jod oder Chlor zu Superjodiden oder Superchloriden. Die Superjodide lassen sich leicht darstellen, wenn man die Jodüre mit alkoholischer Jodlösung vermischt, oder Ammoniak mit Jodäthyl oder Jodmethyl erhitzt und in der (das Tetramethyl- oder Tetraäthylammoniumjodür enthaltenden) Flüssigkeit Jod auflöst; sie setzen sich dann in kleinen Krystallen ab. Ausgebildete Krystalle erhält man, wenn die aus dem Ammoniak und Alkoholjodür gewonnene Flüssigkeit an der Luft steht.

Tetramethylammoniumpentajodid, $(ƐH_3)_4NJ_5$, schiesst in dunkelgrünen, metallglänzenden Krystallen aus einer erwärmten Mischung von Tetramethylammoniumjodür und überschüssiger alkoholischer Jodlösung an; sie schmelzen bei 120° und werden beim Kochen mit Wasser zersetzt. — Wird die Jodlösung nicht im Ueberschuss zugemischt, so setzen sich zuerst Krystalle des Pentajodids und darauf ein Gemenge derselben mit dunkelvioletten Krystallen des Trijodids, $(ƐH_3)_4NJ_3$, ab. — Wird in die Lösung des Tetramethylammoniumjodürs Chlor geleitet, so scheidet sich zuerst Pentajodür aus, das später wieder verschwindet, und dann liefert die farblose Lösung eine lockere, gelbe, nach Chlorjod riechende Substanz; eine ganz ähnliche wird gewonnen, wenn man Tetramethylammoniumchlorür mit Chlorjod versetzt. Diese Verbindungen sind Superchloride, z. B. $(ƐH_3)_4NJCl_4$ zusammengesetzt. Durch Umkrystallisiren aus Wasser bekommt man glänzend gelbe, geruchlose Krystalle, $(ƐH_3)_4JCl_2$. — Durch Behandeln des Trijodids mit Quecksilber entstehen gelbe Krystalle, $(ƐH_3)_4NJ, 2HgJ$, und auf gleiche Weise aus dem Pentajodid Krystalle, welche $(ƐH_3)_4NJ, 3HgJ$ zusammengesetzt sind; direct werden diese Verbindungen durch Zusammenbringen von Tetramethylammoniumjodür und Quecksilberjodid dargestellt.

Die Zusammensetzung und Schmelzpunkte der bis jetzt dargestellten Superjodide zeigt folgende Tabelle:

	Schmelzpunkt.
$(ƐH_3)(Ɛ_2H_5)_3NJ_3$	62°
$(ƐH_3)_3(Ɛ_2H_5)NJ_3$	64°
$(ƐH_3)_3(Ɛ_2H_5)NJ_5$	68°
$(ƐH_3)_3(Ɛ_5H_{11})NJ_3$	80°

	Schmelzpunkt.
$(\mathrm{CH_3})_4\mathrm{NJ_3}$	110°
$(\mathrm{CH_3})_4\mathrm{NJ_5}$	126°
$(\mathrm{C_2H_5})_4\mathrm{NJ_3}$	142°

(Weltzien, Ann. 91, 33; 99, 1. Risse, Ann. 107, 223. Müller, Ann. 108, 1.)

Phosphorbasen.

§. 87. Sie gleichen in hohem Grade in ihren Eigenschaften den Stickstoffbasen. Die eine Gruppe, $(\mathrm{C_n H_{2n+1}})_3\mathrm{P}$, zeigt den flüchtigen Nitrilbasen (z. B. $(\mathrm{CH_3})_3\mathrm{N}$), die andere, deren Oxydhydrate $(\mathrm{C_n H_{2n+1}})_4 \mathrm{PHO}$ zusammengesetzt sind, den Ammoniumbasen (z. B. $(\mathrm{CH_3})_4\mathrm{NHO}$) ähnliche Verbindungsverhältnisse. — Die dem Ammoniaktypus angehörenden Phosphorbasen — $(\mathrm{CH_3})_3\mathrm{P}$ und $(\mathrm{C_2H_5})_3\mathrm{P}$ — verbinden sich aber direct mit Sauerstoff — $(\mathrm{CH_3})\mathrm{PO}$ und $(\mathrm{C_2H_5})_3\mathrm{PO}$ — und ebenso mit Schwefel und Selen; ferner direct mit $\mathrm{Cl_2}$, $\mathrm{Br_2}$ und $\mathrm{J_2}$ — $(\mathrm{CH_3})\mathrm{PCl_2}$ und $(\mathrm{C_2H_5})_3\mathrm{PCl_2}$ —, welche Verbindungen bei den Nitrilbasen — $(\mathrm{CH_3})_3\mathrm{N}$, $(\mathrm{C_2H_5})_3\mathrm{N}$ u. s. w. — nicht vorkommen; gegen Wasserstoffsäure verhalten sich jedoch Phosphorbasen und Nitrilbasen vollkommen gleich, z. B.: $(\mathrm{C_2H_5})_3\mathrm{N, HCl}$ und $(\mathrm{C_2H_5})_3\mathrm{P, HCl}$. Bei trockner Destillation erleiden die Oxydhydrate der zum Ammoniumtypus gehörenden Phosphorbasen eine von den entsprechenden Stickstoffbasen verschiedene Zersetzung (s. unten).

Die Entdeckung dieser Verbindungen wurde 1845 von Paul Thénard gemacht, der das Trimethylphosphin, $(\mathrm{CH_3})_3\mathrm{P}$, zugleich mit anderen Producten beim Ueberleiten der Dämpfe von Methylchlorür über erhitztes Phosphorcalcium erhielt. Ausführlich wurden die Verbindungen 1855 von Cahours und Hofmann (Ann. 104, 1) untersucht, welche weit zweckmässiger fanden, dieselben aus den Zinkverbindungen der Alkoholradicale und Phosphorchlorür darzustellen:

$$3\left.\begin{matrix}\mathrm{C_2H_5}\\ \mathrm{C_2H_5}\end{matrix}\right\}(\mathrm{Zn_2}) + 2\,\mathrm{PCl_3} = 2\left.\begin{matrix}\mathrm{C_2H_5}\\ \mathrm{C_2H_5}\\ \mathrm{C_2H_5}\end{matrix}\right\}\mathrm{P} + 6\,\mathrm{ZnCl}.$$

Zinkäthyl. Triäthylphosphin.

In den Tubulus einer Aether und die Zinkverbindung enthaltenden Retorte befestigt man ein mit Phosphorchlorür gefülltes Gefäss so, dass mittelst eines an diesem befindlichen Hahnes das Phosphorchlorür tropfenweise zugelassen werden kann. Mit der Retorte ist eine tubulirte Vorlage luftdicht verbunden, die wieder mit einem U-förmigen, mit Phosphorchlorür in der Biegung abgesperrten Rohre in Verbindung steht; dieses U-förmige Rohr endlich steht im Zusammenhange mit einem trockne Kohlensäure liefernden Apparate, der dazu dient vor Beginn der Operation die atmosphärische Luft aus allen Gefässen auszutreiben. — Man lässt das Phosphorchlorür sehr langsam — weil heftige Wärmeentwickelung stattfindet — in die Zinkverbindung tropfen, bis keine Wärmeentwickelung mehr wahrzunehmen ist; in der Retorte, der Vorlage (die immer sehr kalt gehalten werden muss) und in dem U-förmigen Rohre befinden sich dann zwei Flüssigkeiten: eine zähe Verbindung von Zinkchlorid mit der Phosphorbase, welche beim Erkalten zuweilen fest wird, und eine darauf schwimmende Lösung von Phosphorchlorür in Aether. Erstere wird nach dem Auseinandernehmen des Apparats mit Kali destillirt, die Phosphorbase von dem Wasser in der Vorlage abgehoben, über festem Kalihydrat stehen gelassen und im Wasserstoffstrome rectificirt.

Trimethylphosphin, $\left.\begin{matrix}ЄH_3\\ЄH_3\\ЄH_3\end{matrix}\right\}P$. — Es ist eine farblose, durchsichtige, das Licht stark brechende, unerträglich riechende Flüssigkeit, die leichter als Wasser ist und sich nicht damit mischt, zwischen 40° und 42° siedet, an der Luft raucht und sich leicht entzündet. An der Luft bildet sich augenblicklich ein Oxydationsproduct, das jedesmal bei Destillation der Basis in Form von sehr zerfliesslichen Krystallen [Trimethylphosphinoxyd, $(ЄH_3)_3PΘ$] die Retorte bekleidet.

Gegen Chlor, Brom, Jod, Schwefel und Selen verhält es sich wie die Aethylbasis.

Die Lösung des Trimethylphosphins in Salzsäure liefert mit Platinchlorid einen gelben, undeutlich krystallisirten Niederschlag, $(ЄH_3)_3P, HCl, PtCl_2$.

Jodmethyl bildet mit dem Trimethylphosphin eine weisse Krystallmasse, Phosphomethyliumjodür, $(ЄH_3)_4PJ$, die aus heissem Weingeist schön krystallisirt und mit Silberoxyd behandelt eine kaustische Lösung von Phosphomethyliumoxydhydrat, $(ЄH_3)_4PHΘ$, liefert. Bei der Destillation dieser Lösung entweicht Methylwasserstoff und es entsteht Trimethylphosphinoxyd:

$$(ЄH_3)_4PHΘ = (ЄH_3)_3PΘ + ЄH_4.$$

Phosphomethyliumoxydhydrat in Salzsäure gelöst und mit Platinchlorid versetzt liefert ein aus heissem Wasser in Oktaedern anschiessendes Salz, $(ЄH_3)_4PCl, PtCl_2$.

Jodäthyl und Jodamyl verhalten sich wie das Jodmethyl gegen Trimethylphosphin.

Triäthylphosphin, $\left.\begin{matrix}Є_2H_5\\Є_2H_5\\Є_2H_5\end{matrix}\right\}P$. — Es ist eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit, die betäubend, in verdünntem Zustande nach Hyacinthen riecht, bei 15°,5 das spec. Gew. 0,812 besitzt, bei 127°,5 siedet, sich nicht in Wasser, in jedem Verhältniss in Alkohol und Aether löst. Frisch bereitet reagirt es nicht auf Pflanzenfarben, in Berührung mit Luft nimmt es sogleich (durch Bildung von Triäthylphosphinoxyd) saure Reaction an. Sauerstoff wird mit Begierde aufgenommen unter Bildung von Triäthylphosphinoxyd, $(Є_2H_5)_3PΘ$, ein in schönen Nadeln krystallisirender und bei 240° siedender Körper, der äusserst schnell Feuchtigkeit aufnimmt und zerfliesst und aus der wässrigen Lösung durch Kali in Oeltropfen abgeschieden wird; Natrium entwickelt daraus sogleich wieder Triäthylphosphin.

Das Triäthylphosphin entzündet sich bei gelinder Erwärmung in reinem Sauerstoff unter Verbreitung weisser Phosphorsäuredämpfe.

Schwefel schmilzt und löst sich unter Wärmeentwickelung im Triäthylphosphin, und beim Erkalten erhält man eine Krystallmasse, aus dem Sulfid $(Є_2H_5)_3PS$ bestehend, die am leichtesten durch Eintragen von Schwefelblumen in eine ätherische Lösung der Base erhalten wird.

Das Triäthylphosphinsulfid krystallisirt aus heissem Wasser in blendend weissen, langen Nadeln, löst sich sehr leicht in Aether, Weingeist und Schwefelkohlenstoff, schmilzt bei 94⁰, erstarrt wieder bei 88⁰ und verflüchtigt sich über 100⁰; die alkoholische Lösung wird von Quecksilberoxyd, salpetersaurem Silber u. s. w. sogleich unter Abscheidung von Schwefelmetallen zersetzt. — Selen verhält sich wie Schwefel.

Schwefelstickstoff (NS) wirkt heftig auf Triäthylphosphin unter Bildung des Sulfids. — Beim Vermischen ätherischer Lösungen von Schwefelkohlenstoff und Triäthylphosphin (im nichtverdünnten Zustande tritt Explosion ein) setzen sich carmoisinrothe Blättchen ab: $P(C_2H_5)_3CS_2$, die sich in Alkohol, aber wenig in Aether und nicht in Wasser lösen, bei etwa 95⁰ schmelzen und sich leicht verflüchtigen; sie lösen sich in Säuren, und werden durch Basen aus dieser Lösung wieder gefällt. An warmer feuchter Luft zersetzen sich die Krystalle, werden unter Schwefelwasserstoffentwickelung gelb und bestehen nach dem Umkrystallisiren aus Triäthylphosphinsulfid.

Das Triäthylphosphin und das Oxyd lösen sich (ersteres langsam) in Säuren und bilden damit leicht lösliche, schlecht krystallisirende Salze. Die salzsaure Verbindung giebt mit Platinchlorid ein in kaltem Wasser schwer, in Alkohol und Aether unlösliches Platinsalz $(C_2H_5)_3P, HCl, PtCl_2$.

Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure verwandeln das Triäthylphosphinoxyd in die entsprechenden Chlor-, Brom- und Jodverbindungen — $(C_2H_5)_3PCl_2$, $(C_2H_5)_3PBr_2$, $(C_2H_5)_3PJ_2$ —, welche im Exsiccator allmälig erstarrende Flüssigkeiten sind. Die Verbindungen des Triäthylphosphinoxyds mit Salpetersäure und Schwefelsäure trocknen zu gummigen Massen ein.

Beim Vermischen von Triäthylphosphin mit Jodmethyl oder Jodäthyl tritt heftige, beim Vermischen mit Jodamyl weniger energische Reaction ein, wobei sich Jodüre bilden, die vortheilhafter durch Anwendung des mit Aether verdünnten Triäthylphosphins dargestellt werden. — Die mit Jodäthyl gewonnene Verbindung bildet in Wasser leicht lösliche Krystalle von Phosphäthyliumjodür, $(C_2H_5)_4PJ$, welches von Kalilauge unverändert aus der wässrigen Lösung abgeschieden wird, mit Silberoxyd dagegen sich in Jodsilber und Phosphäthyliumoxydhydrat, $(C_2H_5)_4PHO$, zerlegt. — Die Lösung dieser Basis ist geruchlos, reagirt stark alkalisch, trocknet über Schwefelsäure zu einer krystallinischen, sehr zerfliesslichen Masse ein, zieht aus der Luft mit Begierde Kohlensäure an und bildet mit vielen Säuren zerfliessliche, in Alkohol leicht, in Aether nicht lösliche krystallisirbare Salze. Die Platinverbindung $(C_2H_5)_4PCl, PtCl_2$ ist ein orangegelber Niederschlag. — Bei der Destillation einer Lösung von Phosphäthyliumoxydhydrat geht zuerst Wasser über, dann entweicht unter Aufschäumen Aethylwasserstoff und zuletzt bei 240⁰ Triäthylphosphinoxyd:

$$(C_2H_5)_4PHO = (C_2H_5)_3PO + C_2H_6.$$

Die durch Einwirkung von Jodmethyl und Jodamyl auf Triäthylphosphin entstehenden Verbindungen zeigen ein analoges Verhalten.

Arsenbasen.

§. 88. Von den Verbindungen des Arsens mit den Alkoholradicalen ist die eine, das Bimethylarsin oder Kakodyl, in unreinem Zustande schon lange bekannt gewesen. Es wurde 1760 von Cadet bei Destillation des essigsauren Kaliums mit arseniger Säure erhalten und von ihm Alkarsin genannt. In neuerer Zeit, 1837 bis 1843, wurde es von Bunsen genauer untersucht, der es in reinem Zustande darstellte und viele seiner Verbindungen entdeckte. Zuletzt hat es Baeyer (Ann. 107, 257) 1858 zum Gegenstande einer ausführlichen Untersuchung gemacht, und ihm verdanken wir wichtige Aufschlüsse über die Constitution sowohl des Kakodyls, als auch der übrigen Arsenbasen.

Schon früher (§. 79) sind die verschiedenen Basen des Arsens und die Entstehungsarten der einen aus der andern angegeben; es bleibt hier noch übrig die Methoden zu besprechen, welche man zu ihrer Darstellung benutzt.

Die Jodüre der Alkohole bringt man mit Arsennatrium *) zusammen, und wenn das überschüssige Jodür in Folge der dabei freiwerdenden Wärme abdestillirt ist, unterwirft man das Product in einer Kohlensäureatmosphäre der Destillation. Es wird hierzu der bei den Antimonbasen beschriebene Apparat benutzt. Bei der Destillation erhält man z. B. bei Einwirkung des Jodäthyls ein Gemenge von Triäthylarsin, $As Ae_3$, Biäthylarsin, $\left.\begin{matrix} As\,Ae_2 \\ As\,Ae_2 \end{matrix}\right\}$ und Arsenäthyliumjodür, $As Ae_4 J$, welches sich aus dem Triäthylarsin und überschüssigem Jodäthyl erst in der Vorlage bildet. Die beiden ersten können durch Destillation getrennt werden, bei welcher zu Anfang das Triäthylarsin übergeht. (Jodmethyl verhält sich bei der Destillation mit Arsennatrium ebenso.)

Eine zweite Methode, welche besonders geeignet ist, das Biäthylarsin rein zu erhalten, besteht darin, dass man nach der Einwirkung des Jodäthyls auf Arsennatrium nicht destillirt, sondern den Inhalt der Kölbchen in eine mit Aether und Kohlensäure gefüllte Flasche giesst. Die ätherische Lösung wird nach der Klärung in ein mit Kohlensäure gefülltes Destillationsgefäss gebracht, der Rückstand noch mehrere Male mit Aether ausgezogen und die vereinigten ätherischen Lösungen nach Zusatz von wasserfreiem Weingeist der Destillation unterworfen. Nach

---

*) Das Arsennatrium muss direct durch Zusammenschmelzen von Arsen und Natrium bereitet werden. Man bringt gepulvertes metallisches Arsen in einen mit Deckel verschliessbaren Porzellantiegel, der in einen grössern, ebenfalls mit Deckel versehenen, hessischen Tiegel gestellt und dann in einem gut ziehenden Ofen erhitzt wird, bis sich Arsendämpfe zeigen. Man öffnet jetzt die Tiegel und wirft Natrium in erbsengrossen Stücken hinein, das sich unter Feuererscheinung mit dem Arsen verbindet; man fährt möglichst schnell mit dem Natriumzusatz fort, bis die Masse flüssig wird, was eintritt, wenn etwa ein dem angewandten Arsen gleiches Gewicht Natrium hinzugebracht ist, und rührt während des Eintragens mit einem eisernen Stabe um. Die Legirung stellt nach dem Erkalten bei Luftabschluss eine krystallinische, silberweisse Masse dar, die sich leicht pulvern lässt und vor der Luft geschützt aufbewahrt werden muss.

Entfernung des Aethers bringt man luftfreies Wasser zum weingeistigen Rückstande, wodurch Biäthylarsin gefällt wird, während Arsenäthyliumjodür (und einige andere Producte) in Lösung bleiben. Bei allen Operationen muss die Luft vollständig abgehalten werden.

Die Bildung des Bimethylarsins aus essigsauren Salzen und arseniger Säure wird bei dieser Verbindung (§. 90) besprochen werden.

Arsen löst sich bei 200⁰ in Jodmethyl und Jodäthyl, und es bilden sich rothe Krystalle, die $AsMe_4J, AsJ_3$ und $AsAe_4J, AsJ_3$ zusammengesetzt sind; bei der Destillation zersetzen sie sich und aus der Methylverbindung erhält man Bimethylarsinjodür und damit isomerische Krystalle, aus der Aethylverbindung Triäthylarsinjodür (sowie damit isomerische Krystalle) und Biäthylarsinjodür. (Cahours und Riche, Ann. 92, 364.)

Die Arsenbasen im isolirten Zustande und die meisten ihrer Verbindungen besitzen einen unerträglichen Geruch und wirken im höchsten Grade giftig. Arsen lässt sich erst nach der Zerstörung der Verbindung durch die gewöhnlichen Reagentien nachweisen.

§. 89. **Trimethylarsin** (Arsentrimethyl), $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}As$. (Cahours und Riche, Ann. 92, 361.) — Die flüssigen Producte, welche bei Destillation des Arsennatriums mit Jodmethyl übergehen, liefern bei der Rectification zuerst, bei 120⁰, diese Verbindung. Das Arsenmethyliumjodür, $(CH_3)_4AsJ$, das sich aus der vorigen Verbindung und Jodmethyl bildet, scheidet sich aus dem ersten Destillat in glänzenden Tafeln ab. Es giebt mit Silberoxyd und Wasser Jodsilber und eine alkalische Flüssigkeit, welche beim Verdunsten im leeren Raum zerfliessliche Tafeln des Arsenmethyliumoxydhydrats liefert. Salpetersaures oder schwefelsaures Silber bilden mit dem Jodür das salpetersaure Salz, $N(Me_4As)O_3$, oder schwefelsaure Salz, $S(Me_4As)_2O_4$, welche beim Verdunsten in zerfliesslichen Krystallen zurückbleiben.

Jodmethyl und Kakodyl wirken heftig auf einander unter Bildung von Arsenmethyliumjodür und Kakodyljodür nach der Gleichung

$$2\,CH_3J + \underset{\text{Kakodyl.}}{(CH_3)_4As_2} = \underset{\text{Arsenmethyliumjodür.}}{(CH_3)_4AsJ} + \underset{\text{Kakodyljodür.}}{(CH_3)_2AsJ}$$

Jodäthyl und Jodamyl (letzteres bei längerem Erhitzen auf 180⁰) erzeugen mit Kakodyl, $(CH_3)_2(C_2H_5)_2AsJ$ und $(CH_3)_2(C_5H_{11})_2AsJ$, zugleich mit Kakodyljodür. — Statt des Jodäthyls können Bromäthyl, das aber langsamer wirkt, oder Chloräthyl, das längere Zeit mit Kakodyl auf 180⁰ erhitzt werden muss, oder endlich Schwefeläthyl, das auch nur langsam in der Hitze einwirkt, angewandt werden, es entstehen immer (nach obiger Gleichung) zugleich Verbindungen des Kakodyls mit Brom, Chlor und Schwefel.

§. 90. **Arsenbimethyl, Bimethylarsin, Kakodyl,** $\left.\begin{matrix}(CH_3)_2As\\(CH_3)_2As\end{matrix}\right\}$. — In einem Molecül des isolirten Kakodyls sind, wie aus der Dampfdichte folgt, 2 At. des eigentlichen Radicals, $(CH_3)_2As$, das nur in Verbindungen bekannt ist, vereinigt.

In einer Retorte werden gleiche Theile trocknes essigsaures Kalium und arsenige Säure der Destillation unterworfen. Die Retorte erhitzt man sehr all-

mälig in einem Sandbade, versieht sie mit einem Kühlrohr, das in eine tubulirte Vorlage mündet, und führt aus dem Tubulus der Vorlage ein Rohr zum Ableiten der Dämpfe. Das in der Vorlage sich ansammelnde Rohproduct, Alkarsin — ausser Kakodyl namentlich noch Oxydationsproducte desselben enthaltend —, wird mit Wasser gewaschen und über Kalilauge in einer Wasserstoffatmosphäre rectificirt. Es dient zur Darstellung der übrigen Kakodylverbindungen, indem es sich z. B. mit concentrirter Salzsäure in Chlorkakodyl, mit Quecksilberoxyd in Kakodylsäure verwandelt.

Die Essigsäure ist $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\mathrm{CH_3}\\ \mathrm{CO}\end{matrix}\right\}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}$ zusammengesetzt, die Entstehung einer Methylverbindung aus ihr ist daher erklärlich und wird noch bei vielen anderen Zersetzungen beobachtet. Eine Gleichung lässt sich aber nicht für die Bildung des Kakodyls aufstellen, da neben demselben noch mehrere andere Producte auftreten.

Reines Kakodyl, durch Erwärmen des Kakodylchlorürs mit Zink auf 100° erhalten, ist eine durchsichtige Flüssigkeit, schwerer als Wasser, von widerwärtigem, arsenikalischem Geruch; seine Dämpfe wirken sehr giftig. Es krystallisirt bei — 6°, siedet bei 170° und besitzt die Dampfdichte 7,1, ist in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich. An der Luft raucht es und entzündet sich, bei langsamem Sauerstoffzutritt oxydirt es sich zu Kakodyloxyd und Kakodylsäure, bei 400° zerfällt es in Arsen, 2 Vol. Sumpfgas und 1 Vol. Elayl.

Das Kakodyloxyd, $(\mathrm{CH_3})_4\,\mathrm{As_2O}$, welches bei langsamer Oxydation des Kakodyls sich bildet und durch Destillation von der zugleich entstandenen Kakodylsäure getrennt, oder auch bei Destillation des Chlorkakodyls mit Kalilauge erhalten wird, ist ein widerlich riechendes Oel, das bei 120° siedet, an der Luft nicht raucht und sich nicht entzündet, jedoch langsam zu Kakodylsäure oxydirt. — Sublimat bringt in der weingeistigen Lösung des Kakodyloxyds einen weissen Niederschlag, $\mathrm{Me_4As_2O}$, 4 HgCl, hervor, der aus heissem Wasser in kleinen geruchlosen Tafeln anschiesst; er liefert mit Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure oder Jodwasserstoffsäure destillirt, das Chlorür, Bromür oder Jodür des Kakodyls.

Das Kakodylchlorür, $(\mathrm{CH_3})\,\mathrm{AsCl}$, ist eine bei etwa 100° siedende Flüssigkeit, deren Dampfdichte 4,88 ist. Es entzündet sich an der Luft, löst sich nicht in Aether, wenig in Wasser, leicht in Alkohol. Mit Schwefelsäure behandelt, entwickelt es Salzsäure.

Kakodylbromür und Kakodyljodür sind Flüssigkeiten, die dem Chlorür gleichen. — Kakodylcyanür, $(\mathrm{CH_3})_2\,\mathrm{AsCy}$, geht mit den Wasserdämpfen über, wenn das Alkarsin mit einer concentrirten Cyanquecksilberlösung destillirt wird. Es bildet bei 33° schmelzende Krystalle, siedet bei 140°, löst sich wenig in Wasser, mehr in Alkohol und Aether. Die Dämpfe des Kakodylcyanürs sind sehr giftig.

Ein dem Kakodyloxyd entsprechendes Schwefelkakodyl, $(\mathrm{CH_3})_4\,\mathrm{As_2S}$, entsteht bei Destillation des Kakodylchlorürs mit Bariumsulfhydrat und ist eine über 100° siedende, farblose Flüssigkeit, die in Wasser nicht, in Weingeist und Aether leicht löslich ist. Mit Salzsäure setzt sie sich zu Schwefelwasserstoff und Kakodylchlorür um.

Ein Zweifach-Schwefelkakodyl, $(\mathrm{CH_3})_4\mathrm{As_2S_2}$, bildet sich, wenn die vorige Verbindung oder Kakodyl mit Schwefel zusammengebracht wird. Es krystallisirt aus weingeistiger Lösung in grossen rhombischen Tafeln, welche bei 50° schmelzen und sich in höherer Temperatur zersetzen; in Wasser sind sie nicht, in Aether kaum löslich.

Die Kakodylsäure, $(\mathrm{CH_3})_2\mathrm{AsHO_2}$, entsteht bei langsamer Einwirkung des Sauerstoffs auf Kakodyl und dieses kann vollständig in die Säure verwandelt werden, wenn man zuletzt bei 60° Sauerstoff hindurchleitet; bequemer ist die Bereitung mit Quecksilberoxyd, welches so lange in kleinen Portionen zu dem unter Wasser befindlichen Kakodyl (oder Alkarsin) gefügt wird, bis der Geruch verschwunden ist; man fällt darauf durch Hinzutröpfeln von Alkarsin das in Lösung befindliche Quecksilber und verdunstet die klare Flüssigkeit zur Krystallisation. — Aus Alkohol krystallisirt die Kakodylsäure in grossen, an der Luft zerfliesslichen Prismen, die ohne Geruch sind und nicht giftig wirken; sie schmilzt bei 200°, zersetzt sich in höherer Temperatur, wird von Salpetersäure, chromsaurem Kalium und Schwefelsäure, auch von schwefliger Säure, Eisenvitriol und Oxalsäure nicht verändert, aber von phosphoriger Säure sogleich zu Kakodyl reducirt. — Mit trocknem Bromwasserstoff oder Jodwasserstoff verwandelt sie sich in Kakodylbromür oder Kakodyljodür, Wasser und freies Brom oder Jod:

$$(\mathrm{CH_3})_2\mathrm{AsHO_2} + 3\,\mathrm{HJ} = (\mathrm{CH_3})_2\mathrm{AsJ} + 2\,\mathrm{J} + 2\,\mathrm{H_2O}.$$

Chlorwasserstoffgas oder concentrirte Salzsäure geht dagegen mit ihr eine Verbindung $(\mathrm{Me_2AsHO_2, HCl})$ ein.

Die wässrige Lösung der Kakodylsäure wird von Schwefelwasserstoff in Zweifach-Schwefelkakodyl übergeführt:

$$2\,(\mathrm{CH_3})_2\mathrm{AsHO_2} + 3\,\mathrm{H_2S} = (\mathrm{CH_3})_4\mathrm{AsS_2} + \mathrm{S} + 4\,\mathrm{H_2O}.$$

Die Salze der einbasischen Kakodylsäure krystallisiren selten, sind löslich in Wasser und Alkohol und werden durch Schwefelwasserstoff in Kakodylsulfidsalze verwandelt.

Das Kakodylsulfid, $(\mathrm{CH_3})_2\mathrm{AsHS_2}$, ist nicht im isolirten Zustande bekannt; die Salze entstehen ausser bei Behandlung der kakodylsauren Salze mit Schwefelwasserstoff, wenn die Lösung des Zweifach-Schwefelkakodyls mit Metallsalzen gefällt wird. — Das Kupfersalz z. B., $(\mathrm{CH_3})_2\mathrm{AsCuS_2}$, wird beim Vermischen weingeistiger Lösungen von Zweifach-Schwefelkakodyl und salpetersaurem Kupfer als gelber Niederschlag erhalten, wahrscheinlich bildet sich zugleich Kakodylsäure.

Das Phosphorchlorid wirkt mit der grössten Heftigkeit auf Kakodylsäure ein, es entweicht Salzsäure und es bleibt eine Flüssigkeit, die bei der Destillation Phosphoroxychlorid, Chlorarsen und eine Chlor und Arsen enthaltende organische Substanz liefert. — Trägt man dagegen zu Phosphorchlorid, das sich unter kalt gehaltenem, wasserfreiem Aether befindet, in kleinen Portionen gepulverte Kakodylsäure, so setzen sich nach kurzer Zeit Krystallblättchen ab, die nach dem Waschen mit Aether und Umkrystallisiren aus demselben (wobei alle Feuchtigkeit ab-

gehalten werden muss) in ziemlich langen farblosen Säulen anschiessen. Diese Krystalle sind **Dreifach-Chlorkakodyl**, $(\mathrm{CH_3})_2\mathrm{AsCl_3}$, und ihre Bildung aus der Kakodylsäure geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$(\mathrm{CH_3})_2\mathrm{AsH}\Theta_2 + 2\,\mathrm{PCl_5} = (\mathrm{CH_3})_2\mathrm{AsCl_3} + 2\,\mathrm{P}\Theta\mathrm{Cl_3} + \mathrm{HCl}.$$

Dieselbe Verbindung bildet sich durch directe Addition aus Chlor und Kakodylchlorür; letzteres muss, um die Entzündung im Chlorgas zu vermeiden, in Schwefelkohlenstoff gelöst und Chlor auf die Oberfläche der kalt gehaltenen Lösung geleitet werden (Brom wirkt ähnlich auf Chlorkakodyl, die Krystalle $(\mathrm{CH_3})_2\mathrm{AsClBr_2}$ zerfallen aber noch leichter, als die des Dreifach-Chlorkakodyls).

Das Dreifach-Chlorkakodyl ist unverändert in wasserfreiem Aether und Schwefelkohlenstoff löslich; mit wasserfreiem Weingeist und an feuchter Luft zerlegt es sich und liefert basisches Chlorkakodyl:

$$(\mathrm{CH_3})_2\mathrm{AsCl_3} + 2\,\mathrm{H_2}\Theta = \underset{\text{Basisches Chlorkakodyl.}}{(\mathrm{CH_3})_2\mathrm{As}\Theta_2\mathrm{H_2Cl}} + 2\,\mathrm{HCl}.$$

Wasser löst es unter Bildung von Salzsäure und Kakodylsäure.

Das aus der Kakodylsäure erhaltene Dreifach-Chlorkakodyl zerfällt in kurzer Zeit bei gewöhnlicher Temperatur, das aus Kakodylchlorür mit Chlor dargestellte bei 40° bis 50° in Arsenmonomethylbichlorid und Chlormethyl:

$$(\mathrm{CH_3})_2\mathrm{AsCl_3} = \underset{\text{Arsenmonomethylbichlorid.}}{(\mathrm{CH_3})\mathrm{AsCl_2}} + \mathrm{CH_3Cl}.$$

Das **basische Kakodylsuperchlorid**, $(\mathrm{CH_3})_2\mathrm{As}\Theta_2\mathrm{H_2Cl}$, welches bei Einwirkung feuchter Luft auf Dreifach-Chlorkakodyl und auch aus Kakodylsäure und Salzsäure sich bildet, besteht aus schönen, geruchlosen Krystallen, die mit Wasser in Kakodylsäure und Salzsäure zerfallen und bei 100° Methylchlorür entwickeln.

Die Kakodylsäure leitet sich, ihrem Verhalten gegen Phosphorchlorid zufolge, von dem Typus $\left.\begin{matrix}\mathrm{H_2}\\ \mathrm{H_2}\end{matrix}\right\}\Theta_2$ ab, das Dreifach-Chlorkakodyl ist das Chlorür des darin angenommenen dreibasischen Radicals $(\mathrm{CH_3})_2\overset{'''}{\mathrm{As}}$ und das basische Kakodylsuperchlorid eine zwischen beiden liegende intermediäre Verbindung:

$$\underset{\text{Typus.}}{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta\\ \left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}};\quad \underset{\text{Kakodylsäure.}}{\left.\begin{matrix}(\mathrm{CH_3})_2\overset{'''}{\mathrm{As}}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta_2}. \;-\; \underset{\text{Typus.}}{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta\\ \mathrm{HCl}\\ \left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}};\quad \underset{\text{Basisches Kakodylsuperchlorid.}}{\left.\begin{matrix}(\mathrm{CH_3})_2\overset{'''}{\mathrm{As}}\\ \mathrm{H_2}\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta_2\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}}.$$

$$\underset{\text{Typus.}}{\begin{matrix}\mathrm{HCl}\\ \mathrm{HCl}\\ \mathrm{HCl}\end{matrix}};\quad \underset{\text{Kakodylsuperchlorid.}}{\left.\begin{matrix}(\mathrm{CH_3})_2\overset{'''}{\mathrm{As}}\\ \mathrm{Cl_3}\end{matrix}\right\}}.$$

In dieser Reihe fehlt noch das intermediäre Glied $\left.\begin{matrix}(CH_3)_2\overset{'''}{As} \\ H\end{matrix}\right\} \begin{matrix}O \\ Cl_2\end{matrix}$, welches sich vom Typus $\left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\} O \begin{matrix} \\ HCl \\ HCl\end{matrix}$ ableitet.

§. 91. Arsenmonomethylbichlorid, $(CH_3)AsCl_2$, ist ein Zersetzungsproduct des Kakodylsuperchlorids und entsteht bei Destillation der Kakodylsäure in trocknem Chlorwasserstoff:

$$(CH_3)_2AsHO_2 + 3HCl = (CH_3)AsCl_2 + CH_3Cl + 2H_2O.$$

Es ist eine bei 133° siedende Flüssigkeit, deren Dämpfe auf die Schleimhäute von schrecklicher Wirkung sind und die in Wasser ziemlich löslich ist, ohne sich damit zu zersetzen. Wird Chlorgas über ein auf — 10° abgekühltes Gemisch dieser Verbindung und Schwefelkohlenstoff geleitet, so bilden sich grosse Krystalle von Arsenmonomethyltetrachlorid, $(CH_3)AsCl_4$, welche aber schon unter 0° in Chlormethyl und Chlorarsen zerfallen.

Das Arsenmonomethylbichlorid scheidet bei Behandlung mit Schwefelwasserstoff eine zähe Masse aus, die aus einer Mischung von Schwefelkohlenstoff und Alkohol in Blättchen oder Säulen anschiesst und Arsenmonomethylsulfid, $(CH_3)AsS$, ist. Es riecht schwach nach Asa foetida, löst sich nicht in Wasser, ziemlich in Alkohol und Aether, leicht in Schwefelkohlenstoff, schmilzt bei 110° und zersetzt sich in höherer Temperatur.

Beim Zusammenbringen des unter Wasser befindlichen Arsenmonomethylbichlorids mit überschüssigem kohlensaurem Kalium, Ausziehen der Masse mit absolutem Alkohol, Abdampfen des Alkohols im Kohlensäurestrom und Ausziehen des Rückstandes mit Schwefelkohlenstoff, gewinnt man aus der Schwefelkohlenstoff-Lösung Krystalle von Arsenmonomethyloxyd, $(CH_3)AsO$; die Krystalle werden an der Luft leicht matt, lösen sich in Wasser, Weingeist, Aether und Schwefelkohlenstoff, riechen nach Asa foetida, schmelzen bei 95°, verflüchtigen sich mit Wasserdämpfen, zersetzen sich aber beim Erhitzen für sich; bei der Destillation mit Kalihydrat zerlegt sich das Arsenmonomethyloxyd in arsenige Säure und Kakodyloxyd. Es scheint schwach basische Eigenschaften zu besitzen.

Arsenmonomethylsäure, $(CH_3)\overset{''''}{As}H_2O_3$, schiesst aus heissem absolutem Alkohol in grossen Blättern an, die sich in Wasser sehr leicht lösen; sie ist zweibasisch und bildet krystallisirbare Salze. Man stellt diese Säure aus dem Arsenmonomethylchlorid dar, zu dem man unter Wasser so lange Silberoxyd bringt, als nach der Fällung von Chlorsilber noch Silber reducirt wird; die abfiltrirte Flüssigkeit vermischt man mit überschüssigem Barytwasser, entfernt den Ueberschuss desselben mit Kohlensäure und fällt mit Weingeist arsenmonomethylsaures Barium, $(CH_3)AsBa_2O_3$, das endlich mit Schwefelsäure zur

Isolirung der Arsenmonomethylsäure zersetzt wird. Arsenmonomethyloxyd wird auch von Quecksilberoxyd in diese Säure übergeführt.

Die Arsenmonomethylsäure leitet sich vom Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ ab, in welchem 4 H durch das vieratomige Radical $\overset{''''}{As}(\text{€}H_3)$ ersetzt sind: $\left.\begin{matrix}\overset{''''}{As}(\text{€}H_3)\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_3$; mit Phosphorchlorid wird sie sich zerlegen nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}\overset{''''}{As}(\text{€}H_3)\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_3 + 3\,PCl_5 = \underset{\text{Arsenmono-methylbichlorid.}}{As(\text{€}H_3)Cl_2} + 2\,Cl + 2\,HCl + 3\,P\Theta Cl_3.$$

§. 92. Triäthylarsin, $\left.\begin{matrix}\text{€}_2H_5\\\text{€}_2H_5\\\text{€}_2H_5\end{matrix}\right\}As$. (Landolt, Ann. 89, 301; 92, 365). — Bei der Rectification des aus Arsennatrium und Jodäthyl gewonnenen Destillats geht diese Verbindung zuerst über. Sie ist eine farblose, das Licht stark brechende, leicht bewegliche Flüssigkeit, die unangenehm nach Arsenwasserstoff riecht, nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether löslich ist und bei 16°,7 das spec. Gew. 1,151 besitzt. Sie fängt an zu sieden bei 140°, doch steigt der Siedepunkt unter Ausscheidung von etwas Arsen langsam auf 180°; das specifische Gewicht des Dampfes ist 5,61. An der Luft raucht sie und erhitzt sich, Entzündung tritt jedoch selten ein. — Beim Verdunsten der ätherischen Lösung an der Luft bleibt Triäthylarsinoxyd, $(\text{€}_2H_5)_3As\Theta$, eine farblose, ölige, schwach knoblauchartig riechende Flüssigkeit, die destillirbar ist, sich in Weingeist und Aether, nicht in Wasser löst. — Schwefel und Triäthylarsin bilden schöne säulenförmige Krystalle von Schwefeltriäthylarsin, $(\text{€}_2H_5)_3As\text{S}$; sie sind geruchlos, löslich in Weingeist, warmem Wasser und kochendem Aether und zersetzen sich in höherer Temperatur. — Triäthylarsinjodür, $(\text{€}_2H_5)_3AsJ_2$, fällt als gelber, flockiger Niederschlag beim Vermischen ätherischer Lösungen von Triäthylarsin und Jod. — Das Chlorür scheint in geringer Menge beim Vermischen des Oxyds mit Salzsäure zu entstehen.

Triäthylarsin erstarrt beim Vermischen mit Jodäthyl nach einigen Stunden zu Krystallen des Arsenäthyliumjodürs, $(\text{€}_2H_5)_4AsJ$; die Krystalle sind weiss, nicht unzersetzt flüchtig, in Wasser und Weingeist, aber nicht in Aether löslich.

Das Oxydhydrat, auf bekannte Weise aus dem Jodür mit Silberoxydhydrat abgeschieden, ist eine zerfliessliche, kaustische weisse Masse. Die Lösung desselben in Salzsäure liefert beim Verdunsten zerfliessliche Krystalle des Arsenäthyliumchlorürs, das in concentrirter Lösung mit Platinchlorid kleine gelbe Krystalle, $(\text{€}_2H_5)_4AsCl, PtCl_2$, liefert. Saures schwefelsaures Arsenäthylium, $\text{S}(Ae_4As)H\Theta_4$, bildet körnige Krystalle.

§. 93. Aethylkakodyl, $\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_2As\\(C_2H_5)_2As\end{matrix}\right\}$ (Landolt, l. c.) — Die Darstellung ist oben §. 88 angegeben. — Es ist eine gelbliche, knoblauchartig riechende Flüssigkeit, welche zwischen 185° und 190° siedet, schwerer als Wasser ist und sich in demselben nicht, aber leicht in Weingeist und Aether löst. An der Luft oxydirt es sich rasch; das durch Destillation des Arsennatriums mit Jodäthyl gewonnene entzündet sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft, das mit Aether ausgezogene erst bei 180°; es reducirt die edlen Metalle aus ihren Lösungen. Mit Schwefel, Chlor, Brom und Jod vereinigt es sich unter Wärmeentwickelung. — Die Verbindungen zeigen dieselben Zusammensetzungsverhältnisse wie die Kakodylverbindungen und sind ihnen in den Eigenschaften sehr ähnlich: Sie sind flüssig, riechen sehr widerlich und ihr Dampf wirkt heftig auf die Schleimhäute.

Die Aethylkakodylsäure, $(C_2H_5)_2AsHO_2$, bildet sich bei Oxydation des Arsenbiäthyls an der Luft oder bei Behandlung desselben mit Quecksilberoxyd; sie krystallisirt in grossen, glänzenden Blättern, besitzt keinen Geruch, löst sich leicht in Wasser und Weingeist, schwierig in Aether, zersetzt sich erst über 190° und wird von phosphoriger Säure, aber nicht von schwefliger Säure, Eisenvitriol u. s. w. reducirt.

Antimonbasen.

§. 94. Die Antimonbasen sind 1850 von Löwig und Schweizer entdeckt. Sie und ihre Verbindungen lassen sich auf die Typen Salmiak (oder Ammoniumoxydhydrat) und Ammoniak zurückführen (§. 79):

Sb Me Me Me Me Cl — Sb Me Me Me
Sb Me Me Me Cl Cl — Sb Me Me Cl.

Den Ausgangspunkt zur Darstellung dieser Verbindungen bildet die dem Ammoniaktypus angehörende Verbindung, welche beim Methyl z. B. Sb Me Me Me ist. Durch Verbindung mit dem Jodür eines Alkohols liefert sie die erste Verbinduug der Salmiakreihe (Sb Me Me Me Me J), mit Chlor die zweite Verbindung derselben Reihe (Sb Me Me Me Cl Cl).

Die dem Ammoniaktypus angehörenden Antimonbasen bilden sich unter Wärmeentwickelung beim Zusammentreffen von Antimonkalium und dem Jodür des Alkohols, und werden, wenn sie unzersetzt flüchtig sind, durch Destillation des Products in einer Kohlensäureatmosphäre gewonnen, oder wenn sie sich bei der Destillation zersetzen (Triamylstibin), mit Aether ausgezogen.

Löwig und Schweizer (Ann. 75, 316) stellen das Antimonkalium durch einstündiges heftiges Glühen eines innigen Gemenges von 5 Th. rohem Weinstein und 4 Th. Antimon in einem bedeckten Tiegel dar. Nach langsamem Erkalten bekommt man einen metallglänzenden, krystallisirten Regulus, der 12 Proc. Kalium enthält. Er wird in einer trocknen Reibschale unter Zusatz von 2 bis 3 Th. Sand gepulvert, wodurch die Entzündung der Legirung verhindert wird. Dieses gepulverte und mit Sand gemengte Antimonkalium wird in kleinen Kolben mit dem Jodür angefeuchtet, und wenn in Folge der eintretenden Reaction das

überschüssige Jodür abdestillirt (und in einer Vorlage gesammelt) ist, das Kölbchen mit einem mit Kohlensäure gefüllten Destillationsapparate verbunden und die Antimonverbindung abdestillirt. — Der Destillationsapparat besteht aus einem hohen Cylinderglase, das mit einem dreimal durchbohrten Korke verschlossen ist. Durch die eine Oeffnung geht bis auf den Boden eine Glasröhre, die ausserhalb des Cylinders mit einem fortwährend trockne Kohlensäure liefernden Apparate in Verbindung steht; durch die zweite Oeffnung geht eine unterhalb des Korks mündende Röhre zur Ableitung der Kohlensäure; durch die dritte enge Oeffnung geht ein Glasrohr, das eigentliche Destillationsrohr, bis fast auf den Boden des Cylinders und taucht hier in ein mit Antimonkalium gefülltes Kölbchen, welches als Vorlage zur Aufsammlung der Antimonverbindung dient und aus welcher diese später rectificirt wird. Nachdem der Cylinder mit Kohlensäure gefüllt ist, bringt man das Destillationsrohr mit einem Kölbchen in Verbindung, in dem das Jodür schon auf Antimonkalium eingewirkt hat, erhitzt das Kölbchen, bis die Antimonverbindung übergegangen ist, und ersetzt es dann durch ein frisches Kölbchen u. s. w. Die im Cylinder befindliche Vorlage wird nach Beendigung der Destillationen verschlossen und nach einigen Stunden der Inhalt mit Anwendung desselben Apparates rectificirt.

Die Verbindungen des Antimons mit den Alkoholradicalen sind nicht giftig, das Antimon lässt sich in ihnen nicht eher durch die gewöhnlichen Reagentien nachweisen, als bis sie vollständig zerstört sind. — Die Verbindungen des Methyls und Aethyls (Trimethylstibin, $(\text{Ɛ}H_3)_3Sb$, und Triäthylstibin, $(\text{Ɛ}_2H_5)_3Sb$) sind unzersetzt flüchtig, die des Amyls (Triamylstibin, $(\text{Ɛ}_5H_{11})_3Sb$) scheint bei der Destillation in Biamylstibin $[(\text{Ɛ}_5H_{11})_4Sb_2]$ überzugehen. Sie sind flüssig, besitzen einen weit weniger unangenehmen Geruch, als die Verbindungen des Arsens mit den Alkoholradicalen, oxydiren sich leicht an der Luft — die Methyl- und Aethylverbindung unter Feuererscheinung —, nehmen bei langsamer Oxydation 1 At. Θ auf, sind nicht in Wasser, dagegen leicht in Aether und (mit Ausnahme des Triamylstibins) in Weingeist löslich. Mit Θ bilden sie basische Oxyde, welche von Säuren in Salze verwandelt werden; in diesen Salzen ist 2H der Säure durch $(\text{Ɛ}_2H_5)_3Sb$ u. s. w. vertreten, z. B. $N_2[(\text{Ɛ}_2H_5)_3Sb]\Theta_6$. — Sie vereinigen sich ferner mit 2 At. der Salzbilder, z. B. $(\text{Ɛ}_2H_5)_3SbCl_2$, welche Verbindung durch directe Vereinigung des Radicals mit dem Salzbilder, oder durch Einwirkung der Wasserstoffsäure auf das Oxyd entsteht $[(\text{Ɛ}_2H_5)_3Sb\Theta + 2HCl = (\text{Ɛ}_2H_5)_3SbCl_2 + H_2\Theta]$. — Alle diese Verhältnisse beweisen die zweiatomige Natur der Radicale $(\text{Ɛ}_nH_{2n+1})_3Sb$. Verbindungen von der Zusammensetzung $(\text{Ɛ}_2H_5)_3Sb, HCl$ u. s. w., wie sie bei den Stickstoffbasen und auch noch bei den Phosphorbasen vorkommen, sind bei den Antimonbasen unbekannt.

Die dem Ammonium entsprechenden Verbindungen sind nur vom Methyl und Aethyl bekannt. Ihre Jodüre werden aus den vorigen Verbindungen und den Jodüren der Alkohole erhalten $[(\text{Ɛ}H_3)_3Sb + \text{Ɛ}H_3J = (\text{Ɛ}H_3)_4SbJ]$ und aus diesen wird durch Silberoxydhydrat, jedoch nicht durch Kali, das Oxydhydrat abgeschieden $[(\text{Ɛ}H_3)_4SbJ + AgH\Theta = (\text{Ɛ}H_3)_4SbH\Theta + AgJ]$, das nach dem Verdunsten der Lösung eine krystallinische Masse ist, die sich in höherer Temperatur zersetzt und in seinen Reactionen gegen Metallsalze dem Kalihydrat gleicht. In den Verbindungen mit den Säuren folgt die Antimonverbindung $[(\text{Ɛ}H_3)_4Sb]$ in allen Verhältnissen dem einbasischen Ammonium (H_4N).

§. 95. Trimethylstibin (Antimonmethyl, Stibmethyl), $\left.\begin{matrix}\mathrm{CH_3}\\\mathrm{CH_3}\\\mathrm{CH_3}\end{matrix}\right\}\mathrm{Sb}.$

(Landolt 1851. Ann. 78, 91; 84, 44.) — Jodmethyl lässt man auf Antimonkalium einwirken. Es ist eine farblose Flüssigkeit, von eigenthümlichem Geruch, schwerer als Wasser und entzündet sich an der Luft; in Wasser ist es nicht, in Weingeist schwer, in Aether leicht löslich.

Mit Jodmethyl bildet es Antimonmethyliumjodür, $(\mathrm{CH_3})_4\mathrm{SbJ}$, das aus Wasser in schönen sechsseitigen Tafeln anschiesst und mit Silberoxydhydrat in Jodsilber und

Antimonmethyliumoxydhydrat, $(\mathrm{CH_3})_4\mathrm{SbH\Theta}$, zerfällt. Dieses bleibt als weisse krystallinische Masse zurück, wenn das Filtrat vom Jodsilber unter der Luftpumpe verdunstet wird. Es gleicht dem Kalihydrat, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether, zieht aus der Luft Kohlensäure an, bildet Nebel, wenn ein mit Salzsäure befeuchteter Glasstab darüber gehalten wird, verflüchtigt sich aber kaum merklich bei gewöhnlicher Temperatur; bei vorsichtigem Erhitzen kann ein Theil unzersetzt sublimirt werden, über 180° bis 200° treten selbstentzündliche Dämpfe unter Abscheidung von Antimon und Antimonoxyd auf. — Mit Schwefelsäure bildet das Stibmethylium ein neutrales Salz, $2\,[\mathrm{S(Me_4Sb)_2\Theta_4}] + 5\,\mathrm{H_2\Theta}$, das aus farblosen, in Wasser leicht löslichen Krystallen besteht, und ein saures Salz, $\mathrm{S(Me_4Sb)H\Theta_4}$, welches in durchsichtigen, leicht löslichen Krystallen anschiesst. Mit 1 At. Chlor, Brom und Jod bildet es leicht lösliche, gut krystallisirende Salze; die Lösung der Chlorverbindung giebt mit Platinchlorid einen gelben krystallinischen Niederschlag, $\mathrm{(Me_4Sb)Cl, PtCl_2}$, der in Wasser schwer, in Weingeist und Aether nicht löslich ist.

§. 96. Triäthylstibin (Antimonäthyl, Stibäthyl), $\left.\begin{matrix}\mathrm{C_2H_5}\\\mathrm{C_2H_5}\\\mathrm{C_2H_5}\end{matrix}\right\}\mathrm{Sb}.$

Von Löwig und Schweizer 1850 entdeckt. (Ann. 75, 315.) — Jodäthyl wird mit Antimonkalium zusammengebracht. Es ist ein wasserklares, äusserst dünnflüssiges, das Licht stark brechendes Liquidum, von unangenehmem, zwiebelartigem Geruche, das bei —29° nicht fest wird, bei 158°,5 siedet und bei 16° das spec. Gew. 1,3244 besitzt; die Dampfdichte ist 7,23. In Wasser ist es nicht, in Weingeist und Aether leicht löslich. An der Luft stösst es dichte weisse Dämpfe aus, entzündet sich dann und verbrennt mit blendendweisser Flamme. — Bei langsamem Zutritt von Sauerstoff entsteht eine in Aether lösliche Substanz, Triäthylstibinoxyd, $(\mathrm{C_2H_5})_3\mathrm{Sb\Theta}$, und ein darin unlösliches Pulver [antimonigsaures Triäthylstibin, $\mathrm{Sb_2(Ae_3Sb)\Theta_4}$, Ann. 88, 323]; beide sind in Wasser und Weingeist leicht löslich. Das Triäthylstibinoxyd bildet sich beim Verdunsten einer weingeistigen Lösung des Triäthylstibins an der Luft, oder wenn man die weingeistige Lösung mit Quecksilberoxyd schüttelt; man kann auch aus dem schwefelsauren Salze mit Barytwasser die Schwefelsäure, mit Kohlensäure den überschüssigen Baryt fällen und das Filtrat im Wasserbade verdunsten. Es ist eine zähe, wasserhelle, amorphe Masse, die, über Schwefelsäure gestellt, hart wird, beim Erwärmen aber wieder erweicht und sich in hö-

herer Temperatur zersetzt. Mit den Säuren liefert sie krystallisirende Salze: das salpetersaure Salz, $N_2(Ae_3Sb)O_6$, bildet leicht lösliche, grosse Krystalle; das schwefelsaure Salz, $S(Ae_3Sb)O_4$, schiesst aus der syrupdicken Lösung in kleinen weissen Krystallen an.

Triäthylstibin und Schwefel vereinigen sich unter Wärmeentwickelung zu $(C_2H_5)_3SbS$, das durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus warmem Aether als silberglänzende Krystallmasse erhalten wird. Die Verbindung löst sich leicht in Weingeist und Aether, schmilzt über 100° und zersetzt sich in höherer Temperatur unter Bildung eines flüssigen Products, wahrscheinlich Schwefeläthyl.

Mit Chlor, Brom und Jod vereinigt sich das Triäthylstibin zu $(C_2H_5)_3SbCl_2$, $(C_2H_5)_3SbBr_2$ und $(C_2H_5)_3SbJ_2$, die sich gegen Säuren und Metallsalze wie die entsprechenden Kaliumverbindungen verhalten. — Das Chlorür wird durch Salzsäure aus irgend einer Triäthylstibinverbindung als farblose, terpentinartige Flüssigkeit gefällt, die bei —12° noch flüssig ist, bei der Destillation sich zersetzt, in Wasser nicht, in Weingeist und Aether leicht löslich ist. — Das Bromür stellt man durch Vermischen weingeistiger Lösungen von Triäthylstibin und Brom dar, fällt es mit Wasser und reinigt es durch mehrmaliges Lösen in Weingeist und Wiederfällen mit Wasser. Es ist eine farblose, unangenehm terpentinartig riechende Flüssigkeit, die bei —10° zu einer krystallinischen Masse erstarrt, bei der Destillation sich zersetzt und eine unerträglich riechende, rauchende Flüssigkeit liefert. — Das Jodür wird durch Vermischen weingeistiger Lösungen von Triäthylstibin und Jod bereitet und krystallisirt beim Verdunsten der weingeistigen Lösung in langen farblosen Nadeln; es löst sich auch in Wasser und Aether, schmilzt bei 70°,5, sublimirt in geringer Menge bei 100° und zersetzt sich in höherer Temperatur.

Wird dieses Triäthylstibinjodür mit einer äquivalenten Menge Triäthylstibinoxyd, beide in weingeistiger oder ätherischer Lösung, vermischt, so erhält man beim Abdampfen oktaedrische Krystalle von der Zusammensetzung $Ae_3SbO + Ae_3SbJ_2$. Lösungen von Ammoniak und Triäthylstibinjodür in Weingeist vermischt und dann verdunstet, liefern zuerst dieselben oktaedrischen Krystalle des Oxyjodürs und zuletzt Jodammonium. (Merk, Ann. 97, 329. Strecker, Ann. 105, 306.)

Triäthylstibin und Jodäthyl lassen sich in jedem Verhältniss mischen, ohne dass bei gewöhnlicher Temperatur eine Verbindung vor sich geht; dagegen vereinigen sie sich rasch bei 100°. Es entsteht Antimonäthyliumjodür, $(C_2H_5)_4SbJ$, das am bequemsten auf die Art dargestellt wird, dass man in einer Retorte gleiche Volume Jodäthyl und Triäthylstibin mit Wasser übergiesst, den Hals der Retorte zuschmilzt, diese mehrere Stunden im Wasserbade erwärmt und dann die wässrige Lösung verdunstet. Es wird in grossen durchsichtigen Säulen erhalten, die leicht in Weingeist, wenig in Aether löslich sind. Quecksilberchlorid fällt aus der wässrigen Lösung einen weissen, in gelinder Wärme schmelzenden Niederschlag, $3HgJ, (C_2H_5)_4SbJ$, während Antimonäthyliumchlorür, $(C_2H_5)_4SbCl$, in Lösung bleibt; beim Ver-

dunsten derselben schiesst es in zerfliesslichen Nadeln an. Mit Platinchlorid bildet es in Wasser und Weingeist ziemlich lösliche gelbe Krystalle, $2 (Ae_4 Sb Cl), 3 Pt Cl_2$.

Antimonäthyliumoxydhydrat wird mit Silberoxyd aus dem Jodür dargestellt und bleibt beim Verdunsten der Lösung im Vacuum über Schwefelsäure als farblose, ölige Flüssigkeit; sie ist in Wasser und Weingeist, nicht in Aether löslich, zersetzt sich in höherer Temperatur und zeigt überhaupt die für die Oxydhydrate der Ammoniumbasen charakteristischen Eigenschaften. — Das schwefelsaure Salz, $S (Ae_4 Sb)_2 \Theta_4$, krystallisirt in harten, zerfliesslichen Krystallen.

Antimonäthyliumsulfhydrat, $(Ɛ_2 H_5)_4 Sb H S$, erhält man beim Sättigen der wässrigen Lösung des Oxydhydrats mit Schwefelwasserstoff und Verdunsten der Lösung bei abgehaltener Luft als gelbliche, ölige Flüssigkeit. Gegen Metallsalze zeigt es die Reactionen des Schwefelkaliums. (R. Löwig, Ann. 97, 322.)

§. 97. Triamylstibin (Antimonamyl, Stibamyl), $\left.\begin{matrix} Ɛ_5 H_{11} \\ Ɛ_5 H_{11} \\ Ɛ_5 H_{11} \end{matrix}\right\} Sb.$

(Berlé, Ann. 97, 316.) — Antimonkalium, mit dem halben Volumen Sand vermischt, wird durch Jodamyl nach einiger Zeit, zuweilen erst nach dem Erwärmen, zersetzt. Das überschüssige Jodamyl destillirt durch die bei der Reaction freiwerdende Wärme ab, die trockne Masse wird mit etwas Wasser aufgeweicht, in einen mit Kohlensäure gefüllten Kolben geschüttet und mit Aether ausgezogen; die klar abgegossene ätherische Lösung hinterlässt nach dem Abdestilliren des Aethers das Triamylstibin, welches durch das noch vorhandene Wasser vor dem Einflusse der Luft geschützt wird.

Das Triamylstibin ist eine durchsichtige, schwach gelbliche Flüssigkeit, unter 20^0 etwas zähflüssig, beim Erwärmen leichter beweglich; es riecht aromatisch, besitzt bei 17^0 das spec. Gew. 1,1333, löst sich nicht in Wasser, schwer in absolutem Alkohol, leicht in Aether; an der Luft raucht es und scheidet ein weisses Pulver aus, ohne sich zu entzünden. Die ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten an der Luft Triamylstibinoxyd, $(Ɛ_5 H_{11})_3 Sb \Theta$, eine graugelbe, zähe Masse, die nicht in Wasser, schwer in wässrigem Weingeist und Aether, leicht in absolutem Alkohol löslich ist. — Mit den Säuren geht das Triamylstibin Verbindungen ein, die aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt werden. Triamylstibinchlorür, $(Ɛ_5 H_{11})_3 Sb Cl_2$, durch Lösen des Oxyds in Salzsäure dargestellt, ist ein zähes, in höherer Temperatur dünnflüssiges Liquidum, das sich über 160^0 zersetzt. — Das Jodür, $(Ɛ_5 H_{11})_3 Sb J_2$, wird mit Jodwasserstoffsäure aus dem Oxyd dargestellt und gleicht dem Chlorür. — Versetzt man das Chlorür oder Jodür mit weingeistiger Silberlösung, so lange noch ein Niederschlag entsteht, so scheidet sich das emulsionsartige Filtrat nach einiger Zeit in zwei Schichten, die auf Zusatz von viel Weingeist verschwinden; beim langsamen Verdunsten setzen sich weisse Krystalle von salpetersaurem Triamylstibin, $N_2 (Am_3 Sb) \Theta_6$, ab, welches die einzige krystallisirbare Verbindung des Triamylstibins ist.

Mit Jodamyl vereinigt sich das Triamylstibin selbst bei achttägigem Erhitzen auf 100⁰ nicht.

Wird das Product aus Antimonkalium und Jodamyl der Destillation in einer Kohlensäureatmosphäre unterworfen, statt mit Aether ausgezogen zu werden, und das Destillat über Antimonkalium rectificirt, so resultirt eine Flüssigkeit, die bei 80⁰ ein eigenthümlich riechendes, farbloses, mit leuchtender Flamme unter Abscheidung von Antimonoxyd brennbares Gas liefert. Nach Austreiben des Gases ist die Flüssigkeit grünlichgelb, von aromatischem Geruch, ziemlich leicht beweglich, unlöslich in Wasser, löslich in jedem Verhältniss in Weingeist und Aether; sie raucht und erwärmt sich nicht an der Luft. Die Flüssigkeit ist Biamylstibin, $\left.\begin{matrix}(C_5H_{11})_2Sb\\(C_5H_{11})_2Sb\end{matrix}\right\}$; sie zieht beim Verdunsten ihrer ätherischen Lösung an der Luft Sauerstoff und Kohlensäure an, und bildet mit Salzsäure, Schwefelsäure u. s. w. klebrige Salze.

Wismuthbasen.

§. 98. Die beiden Verbindungen des Wismuths mit Aethyl, Triäthylbismuthin und Aethylbismuthin sind ausgezeichnet durch ihre leichte Zersetzbarkeit. Sie wurden von Breed (1852. Ann. 82, 106) und Dünhaupt (Ann. 92, 371) untersucht.

Triäthylbismuthin, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}Bi$, wird durch Einwirkung des Jodäthyls auf Wismuthkalium *) erhalten. — Man bringt die gepulverte Legirung in kleine Kölbchen, fügt Jodäthyl hinzu und setzt rasch ein Destillationsrohr darauf; nach einigen Minuten beginnt die Einwirkung, wobei das überschüssige Jodäthyl abdestillirt. Das Kölbchen wird darauf mit luftfreiem Wasser gefüllt und nach dem Verschliessen an einen warmen Ort gestellt, der aufgeweichte Inhalt in einen grossen, mit Kohlensäure gefüllten Kolben gebracht, mit viel Aether geschüttelt und nach Zusatz von Wasser der Aether im Wasserbade abdestillirt. Nach beendigter Operation findet man das Triäthylbismuthin unter dem Wasser, mit welchem es zur vollständigen Reinigung überdestillirt wird.

Das Triäthylbismuthin ist ein dünnflüssiges, wasserhelles, dem Triäthylstibin ähnlich riechendes Liquidum, das an der Luft raucht und sich mit schwacher Explosion entzündet. Es beginnt schon bei 80⁰ zu sieden, zersetzt sich aber dabei unter Abscheidung von Wismuth und Entwickelung eines wismuthfreien, brennbaren Gases, und zertrümmert, wenn das Thermometer auf 150⁰ gestiegen ist, unter heftiger Explosion den Apparat; mit Wasser, selbst mit Aether destillirt das Triäthylbismuthin über. Es löst sich nicht in Wasser, schwer in Aether, leicht in Weingeist.

---

*) 20 Unzen Wismuthpulver und 16 Unzen Weinstein werden in einem Tiegel erst langsam zum Verkohlen des letztern erhitzt, dann rasch zum Weissglühen gebracht; das Wismuthkalium ist eine blättrige, krystallinische Masse, die sich leicht pulvern lässt.

Unter Wasser oxydirt es sich rasch zu Wismuthoxydhydrat und der Geruch nach Weingeist tritt dabei auf; in sehr verdünnter Salpetersäure löst es sich unter schwacher Stickoxydentwickelung und bald scheiden sich nadelförmige Krystalle ab, die sich schon während des Trocknens zersetzen. — Wird eine weingeistige Lösung von Triäthylbismuthin mit Schwefel gekocht, so tritt der Geruch nach Mercaptan auf und Schwefelwismuth wird gefällt. Eine Verbindung von Schwefelwismuth mit Triäthylbismuthinsulfür, $(\text{G}_2 H_5)_3 Bi\text{S} + Bi_2 \text{S}_3$, wird gefällt, wenn man Schwefelwasserstoff in Wasser, das längere Zeit über Triäthylbismuthin gestanden hat, oder dasselbe Gas in die Lösung dieses Körpers in verdünnter Salpetersäure leitet; sie ist gelb, wird schnell braun, riecht nach Mercaptan und löst sich in Schwefelammonium. — Weingeistiges Brom bringt in einer weingeistigen Triäthylbismuthinlösung einen Niederschlag von Wismuthoxyd-Bromwismuth hervor. — Eine Mischung von weingeistigem Jod und Triäthylbismuthin setzt nach Zusatz von vielem warmem Wasser eine röthliche Flüssigkeit ab und aus der wässrigen Lösung krystallisiren beim Erkalten rothe Nadeln, eine Verbindung von Triäthylbismuthinjodür mit Jodwismuth, $[(\text{G}_2 H_5)_3 Bi J_2, Bi_2 J_3 ?]$.

Eine merkwürdige Zersetzung erleidet das Triäthylbismuthin, wenn in eine weingeistige Lösung desselben eine weingeistige Sublimatlösung unter stetem Umrühren gegossen wird; anfangs bleibt die Lösung klar, später setzt sich ein voluminöser Niederschlag ab, der sich beim Erwärmen im Wasserbade wieder löst und beim Erkalten in Blättchen anschiesst. Er ist Quecksilberäthylchlorür, $(\text{G}_2 H_5) Hg_2 Cl$, und in Lösung bleibt Aethylbismuthinchlorür, $(\text{G}_2 H_5)_3 Bi + 4 HgCl = 2 [(\text{G}_2 H_5) Hg_2 Cl] + (\text{G}_2 H_5) Bi Cl_2$.

Das Aethylbismuthinjodür, $(\text{G}_2 H_5) Bi J_2$, ist die einzige beständige Verbindung des Aethylbismuthins. Setzt man zur Flüssigkeit, die vom Quecksilberäthylchlorür abfiltrirt wurde, Jodkalium, so tritt eine gelbrothe Färbung ein und die mit Wasser bis zur Trübung vermischte und durch Erwärmen wieder klar gewordene Flüssigkeit liefert beim Erkalten goldgelbe Blättchen des Aethylbismuthinjodürs. Sie müssen rasch im luftleeren Raume getrocknet und im Dunkeln aufbewahrt werden.

Aetzkali oder Ammoniak fällt aus der verdünnten weingeistigen Lösung dieser Verbindung einen gelblichen Niederschlag, der in überschüssigem Kali löslich ist und nach dem Abpressen und Trocknen im luftleeren Raume ein amorphes, gelbes, an der Luft sich entzündendes Pulver darstellt, vielleicht $(\text{G}_2 H_5) Bi \Theta$.

1 At. des Jodürs mit 2 At. salpetersaurem Silber in weingeistiger Lösung zusammengebracht bildet salpetersaures Aethylbismuthin, $N_2 (AeBi) \Theta_6$, das beim Verdunsten der vom Jodsilber filtrirten Flüssigkeit im leeren Raume als strahlig krystallinische Masse bleibt, beim Verdunsten der Lösung im Wasserbade sich aber unter Abscheidung von basisch salpetersaurem Wismuth zersetzt.

Quecksilberbasen.

§. 99. Quecksilbermethyl. — Die Jodverbindung wurde 1853 von Frankland (Ann. 85, 361) erhalten, als er Jodmethyl in Berührung mit Quecksilber dem Sonnenlichte aussetzte. — Das Volumen des Quecksilbers vermindert sich dabei bedeutend, es setzen sich weisse Krystalle ab und nach 8 Tagen ist die Flüssigkeit in eine Krystallmasse des Quecksilbermethyljodürs, $\left.\begin{matrix}CH_3\\J\end{matrix}\right\}(\overset{\prime\prime}{Hg_2})$, verwandelt. Aus ätherischer Lösung krystallisirt es in kleinen farblosen, perlmutterglänzenden Blättchen, die in Wasser nicht, in Alkohol ziemlich löslich sind, sich bei 100° im Luftstrom verflüchtigen, aber erst bei 143° schmelzen und dann unzersetzt sublimiren. Salpetersaures Silber fällt aus der alkoholischen Lösung Jodsilber und das Filtrat liefert beim Verdunsten leicht lösliche Blättchen des salpetersauren Quecksilbermethyls, $2[N(CH_3)Hg_2O_3] + H_2O$. Es ist wenig löslich in Alkohol, schmilzt bei 100° und giebt beim Vermischen mit Salzsäure oder Chlormetallen perlmutterglänzende Blättchen des Quecksilbermethylchlorürs. (Strecker, Ann. 92, 79.)

Das Jodür liefert bei Destillation mit Kalihydrat, oder besser mit Cyankalium, eine schwere Flüssigkeit, die $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}(\overset{\prime\prime}{Hg_2})$ zusammengesetzt ist. Sie riecht schwach süsslich, ist löslich in Alkohol und Aether, nicht in Wasser, siedet zwischen 93° und 96° und brennt mit leuchtender Flamme; ihr specifisches Gewicht ist 3,069, ihre Dampfdichte 8,29 gefunden (berechnet 7,95). Mit Jod und Brom zusammengebracht, findet heftige Einwirkung unter Bildung von Quecksilbermethyljodür oder Bromür und Entwickelung von Methyl Statt:

$$2\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}(\overset{\prime\prime}{Hg_2}) + J_2 = 2\left.\begin{matrix}CH_3\\J\end{matrix}\right\}(\overset{\prime\prime}{Hg_2}) + \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}.$$

Concentrirte Schwefelsäure und Salzsäure entwickeln Sumpfgas und bilden das schwefelsaure Salz oder Chlorür des Quecksilbermethyls:

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}(\overset{\prime\prime}{Hg_2}) + HCl = \left.\begin{matrix}CH_3\\Cl\end{matrix}\right\}(\overset{\prime\prime}{Hg_2}) + CH_4.$$

Beim Erhitzen mit HgJ entsteht $\left.\begin{matrix}CH_3\\J\end{matrix}\right\}(\overset{\prime\prime}{Hg_2})$, mit PCl_3 entsteht $\left.\begin{matrix}CH_3\\Cl\end{matrix}\right\}(\overset{\prime\prime}{Hg_2})$. (Buckton, Ann. 108, 103.)

In reinem Zinkäthyl löst sich das Quecksilbermethyljodür auf, nach einigen Stunden scheidet sich Jodzink ab und bei der Destillation gehen Zinkmethyl und Quecksilberäthyl über:

$$2\left.\begin{matrix}CH_3\\J\end{matrix}\right\}(\overset{\prime\prime}{Hg_2}) + 2\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}(\overset{\prime\prime}{Zn_2}) = 2\,ZnJ + 2\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}(\overset{\prime\prime}{Hg_2}) + \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}(\overset{\prime\prime}{Zn_2}).$$

(Frankland, Ann. 111, 57.)

Quecksilberäthyl. — Frankland machte 1851 (Ann. 77, 221) die Beobachtung, dass Quecksilber und Jodäthyl sich im Sonnenlichte

in Aethyl und Quecksilber zersetzen. Strecker (Ann. 92, 75) erhielt bei Einwirkung des zerstreuten Lichtes auf Jodäthyl und Quecksilber nach einigen Wochen farblose Krystalle von Quecksilberäthyljodür, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}\right\}(\overset{\prime\prime}{Hg_2})$. Das Triäthylbismuthin in weingeistiger Lösung mit Quecksilberchlorid, -bromid, oder -jodid zusammengebracht, zerlegt sich in Verbindungen des Wismuthäthyls und Quecksilberäthyls (Dünhaupt, Ann. 92, 375):

$$(C_2H_5)_3Bi + 4\,HgCl = 2\left.\begin{matrix}C_2H_5\\Cl\end{matrix}\right\}(\overset{\prime\prime}{Hg_2}) + (C_2H_5)BiCl_2.$$

Das Chlorür erhält man nach Frankland (Ann. 111, 59) am leichtesten wie folgt: Gepulverter Sublimat wird zu einer Zinkäthyllösung und Aether gesetzt, die untere Flüssigkeit, Quecksilberäthyl $\left[\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}(\overset{\prime\prime}{Hg_2})\right]$, von der obern Lösung des Chlorzinks in Aether getrennt, mit etwas Essigsäure gewaschen, in dem 15- bis 20fachen Volumen Weingeist gelöst und mit weingeistiger Sublimatlösung vermischt; nach dem Erhitzen scheidet sich aus dem Filtrat Quecksilberäthylchlorür ab, die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}(\overset{\prime\prime}{Hg_2}) + 2\,HgCl = 2\left.\begin{matrix}C_2H_5\\Cl\end{matrix}\right\}(\overset{\prime\prime}{Hg_2}).$$

Quecksilberäthyljodür, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}\right\}(\overset{\prime\prime}{Hg_2})$, schiesst aus einer Mischung von Weingeist und Aether in irisirenden Blättchen an, die unangenehm riechen, sich kaum in Wasser lösen, bei 100° langsam sublimiren und sich in höherer Temperatur unzersetzt verflüchtigen. Das Chlorür und Bromür gleichen dem Jodür. Das Cyanür, aus Quecksilberäthyloxydhydrat und Blausäure dargestellt, bildet in Aether und Weingeist leicht lösliche, flüchtige Krystalle. — Ammoniak ist auf Quecksilberäthyljodür ohne Einfluss, Kali zersetzt es unbedeutend, Silberoxyd mit der weingeistigen Lösung gekocht, bildet Jodsilber und Quecksilberäthyloxydhydrat, das nach Abdestilliren des Weingeistes und Trocknen des Rückstandes unter einer Glocke neben Schwefelsäure als ölige, fast farblose Flüssigkeit zurückbleibt. Es löst sich leicht in Weingeist und Wasser, reagirt stark alkalisch, fühlt sich schlüpfrig an, fällt Thonerde aus Alaunlösung, Zinkoxydhydrat aus Zinkvitriollösung und viele andere Metallsalzlösungen. Zink mit dem Quecksilberäthyloxydhydrat zusammengebracht, amalgamirt sich. Mit Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure u. s. w. bildet es das Chlorür, Bromür, salpetersaure und schwefelsaure Quecksilberäthyl. Das salpetersaure Salz, $N(C_2H_5)(\overset{\prime\prime}{Hg_2})O_3$, auch aus dem Jodür oder Chlorür mit salpetersaurem Silber darstellbar, besteht aus wasserhellen, leicht löslichen Krystallen.

Quecksilberäthyljodür mit Cyankalium destillirt, liefert die Verbindung $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}(\overset{\prime\prime}{Hg_2})$ in geringer Menge, der grösste Theil zersetzt

sich bei der zur Destillation nothwendigen hohen Temperatur. Wird aber überschüssiges Zinkäthyl mit Quecksilberchlorid versetzt und destillirt, so geht Quecksilberäthyl, $\left.\begin{matrix}Є_2H_5\\Є_2H_5\end{matrix}\right\}(\overset{\prime\prime}{Hg}_2)$, als schwere, farblose, fast nicht riechende Flüssigkeit über, die zwischen 158° und 160° siedet, das spec. Gew. 2,444 und die Dampfdichte 9,97 besitzt (ber. 8,68); es ist leicht in Wasser, wenig in Weingeist, leicht in Aether löslich, verdünnte Säuren wirken nur wenig ein, concentrirte Schwefelsäure und Salzsäure entwickeln beim Kochen Aethylwasserstoff und in Lösung bleibt ein Quecksilberäthylsalz, z. B. $\left.\begin{matrix}Є_2H_5\\Cl\end{matrix}\right\}(\overset{\prime\prime}{Hg}_2)$. — Die Bildung des Quecksilberäthyls aus Quecksilberchlorid und Zinkäthyl erfolgt nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}Є_2H_5\\Є_2H_5\end{matrix}\right\}(\overset{\prime\prime}{Zn}_2) + (\overset{\prime\prime}{Hg}_2)Cl_2 = \left.\begin{matrix}Є_2H_5\\Є_2H_5\end{matrix}\right\}(\overset{\prime\prime}{Hg}_2) + (\overset{\prime\prime}{Zn}_2)Cl_2.$$

Zinkäthyl liefert mit Quecksilberchlorür und Quecksilberäthyljodür ebenfalls die Verbindung $\left.\begin{matrix}Є_2H_5\\Є_2H_5\end{matrix}\right\}(\overset{\prime\prime}{Hg}_2)$. (Vergl. Zinkäthyl.) (Buckton, Ann. 109, 218.)

Bleibasen.

§. 100. Bleiäthyl. (Löwig 1853. Ann. 88, 318.) — Eine Legirung von 1 Th. Natrium und 6 Th. Blei wird von Jodäthyl nach kurzer Zeit lebhaft angegriffen; die Masse tritt an Aether mehrere bleihaltige Radicale ab, die nach Abdampfen der ätherischen Lösung bei abgehaltener Luft als farblose, leicht bewegliche, schwach riechende und flüchtige Flüssigkeiten zurückbleiben; sie sind unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist und Aether, rauchen nicht an der Luft, verbrennen aber nach dem Anzünden unter Entwickelung von Bleioxyddampf. — Wird die weingeistige oder ätherische Lösung an der Luft verdunstet, so scheidet sich ein weisses, amorphes Pulver ab und in der Lösung bleibt das Oxydhydrat eines Radicals, $(Є_2H_5)_3Pb_2$, das sich in vorherrschender Menge aus Jodäthyl und Bleinatrium bildet.

Das salpetersaure Bleiäthyl, $N(Ae_3Pb_2)Θ_3$, kann aus der weingeistigen Lösung des Radicalgemenges durch Zusatz von salpetersaurem Silber, so lange noch Silber abgeschieden wird, dargestellt werden; die weingeistige Lösung hinterlässt nach dem Verdunsten des Salzes eine dickölige, nach einiger Zeit krystallinisch erstarrende Masse, die auch in Aether leicht löslich ist. Aus diesem salpetersauren Salz wird durch Schütteln mit weingeistigem Kali, Vermischen mit Aether, Zusatz von Wasser bis zur Abscheidung des Aethers und Verdunsten der abgehobenen ätherischen Lösung, das Oxydhydrat als ölige, nach einiger Zeit krystallinisch erstarrende Masse gewonnen; es löst sich wenig in Wasser, lässt sich schlüpfrig wie Kalihydrat anfühlen, verdampft beim Erwärmen unter Verbreitung heftig zum Niesen reizender Dämpfe und zieht an der Luft Kohlensäure an. Die wein-

geistige Lösung des Oxydhydrats liefert mit Schwefelsäure einen Niederschlag, der in mit Schwefelsäure versetztem Weingeist — nicht in Wasser, Aether und absolutem Weingeist — sich reichlich löst und daraus ziemlich grosse oktaedrische Krystalle des schwefelsauren Salzes, $S(Ae_3Pb_2)_2 \Theta_4$, abscheidet. — Das Chlorür, $(\text{Є}_2H_5)_3Pb_2Cl$, und Bromür setzen sich aus den ätherischen Lösungen in langen, beim Erwärmen fenchelartig riechenden Krystallen ab. Das Jodür zersetzt sich beim Verdunsten der ätherischen Lösung unter Abscheidung von Jodblei; wird es mit Wasser vermischt und destillirt, so scheidet sich sogleich Jodblei aus und eine dünnflüssige, stechend senfölartig riechende Flüssigkeit geht über, die Kohlenstoff, Wasserstoff, Blei und Jod enthält. — Beim Eintragen von Chlorblei in Zinkäthyl tritt sogleich Schwärzung durch ausgeschiedenes Blei ein, nach dem Erwärmen scheidet sich eine klare Flüssigkeit ab, die zur Entfernung des Zinkäthyls auf 140° bis 150° erwärmt wird; Wasser fällt aus dem Rückstande Bleiäthyl, $\left.\begin{matrix}\text{Є}_2H_5\\ \text{Є}_2H_5\end{matrix}\right\}\overset{''}{Pb}$, in farblosen öligen Tropfen, das bei 198° bis 202° unter theilweiser Zersetzung siedet, kaum riecht, nicht in Wasser, leicht in Aether löslich ist und sich leicht entzündet. Schwache Säuren sind ohne Wirkung auf das Bleiäthyl, concentrirte Säuren bilden unter Gasentwickelung Salze. (Buckton, Ann. 109, 222.)

Zinnbasen.

§. 101. Zur Darstellung dieser Verbindungen hat man verschiedene Methoden eingeschlagen:

1. Man lässt metallisches Zinn auf das Alkoholjodür im Sonnenlichte oder bei höherer Temperatur einwirken, wobei nur — oder wenigstens in sehr vorherrschender Menge — das Jodür eines einzigen Radicals entsteht, z. B.: $\left.\begin{matrix}\text{Є}_2H_5\\ J\end{matrix}\right\}\overset{''}{Sn}$. — Man schliesst Zinnfeile und Jodäthyl in Röhren ein und bringt diese in die Nähe des Brennpunktes eines grossen parabolischen Hohlspiegels; um zu bedeutende Temperaturerhöhung zu vermeiden, werden die Röhren in Wasser getaucht. Die Einwirkung ist in einigen sonnigen Tagen vollendet, während ohne Anwendung des Hohlspiegels einige Monate erforderlich sind. — Oder die Alkoholjodüre werden mit Zinnfeile in starken zugeschmolzenen Röhren etwa 20 Stunden auf 160° bis 180° erhitzt. (Frankland 1853. Ann. 85, 332. Cahours und Riche, Ann. 84, 333; 88, 316.)

2. Das nach vorhin beschriebener Methode gewonnene Zinnäthyljodür, $\left.\begin{matrix}\text{Є}_2H_5\\ J\end{matrix}\right\}\overset{''}{Sn}$, wird mit Zinkäthyl zusammengebracht, wobei Zersetzung nach der Gleichung:

$$2\left.\begin{matrix}\text{Є}_2H_5\\ J\end{matrix}\right\}\overset{''}{Sn} + \left.\begin{matrix}\text{Є}_2H_5\\ \text{Є}_2H_5\end{matrix}\right\}(\overset{''}{Zn}_2) = \left.\begin{matrix}(\text{Є}_2H_5)_2Sn\\ (\text{Є}_2H_5)_2Sn\end{matrix}\right\} + (\overset{''}{Zn}_2)J_2$$

erfolgt. (Buckton, Ann. 109, 225. Frankland, Ann. 111, 44.)

3. Die Alkoholjodüre werden mit Zinnnatrium zusammengebracht. — Erhält die Legirung auf 1 Th. Natrium 4 bis 6 Th. Zinn, so entstehen nur

die beiden Radicale C_2H_5Sn und $(C_2H_5)_3Sn_2$. Bei 8 bis 12 Th. Zinn auf 1 Th. Natrium entsteht fast nur eine flüssige und flüchtige Jodverbindung, $(C_2H_5)_3Sn_2J$, und bei 18 bis 24 Th. Zinn auf 1 Th. Natrium ausser dieser noch $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}\right\}\overset{''}{Sn}$. (Cahours, Ann. 111, 236.) Diese dritte Methode zur Darstellung der zinnhaltigen Alkoholverbindungen wurde früher schon von Löwig angewandt. (Ann. 84, 308.)

Ueber die Moleculargrösse dieser Zinnverbindungen kann man noch wenig mit Sicherheit angeben, da hierauf bezügliche Versuche, z. B. Dampfdichtebestimmungen, nur in geringer Zahl vorliegen. Man kennt bis jetzt (in der Aethylreihe):

Zinnäthylür, $C_2H_5\overset{''}{Sn}$, dessen Jodid $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}\right\}\overset{''}{Sn}$ ist;

Zinnäthylid, $\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_2Sn\\(C_2H_5)_2Sn\end{matrix}\right\}$ (= 2 Vol. Dampf);

Sesquistannäthyl, $(C_2H_5)_3Sn_2$, dessen Jodür $(C_2H_5)_3Sn_2J$ (entsprechend 2 Vol. Dampf) ist.

Von Löwig (l. c.) sind mehrere zinnhaltige Radicale auf folgende Weise gewonnen: Es wurde eine Legirung von Zinn und Natrium bereitet, indem zu in irdenen Tiegeln schmelzendes Zinn unter stetem Umrühren mit einem Eisenstab $\frac{1}{6}$ Natrium in kleinen Stückchen gefügt wurde; die bei Luftabschluss erkaltete weisse krystallinische Legirung wurde mit $\frac{1}{4}$ Sand fein gerieben, etwa 4 Loth derselben in 3 bis 4 Unzen fassende Kölbchen mit Etwas des Alkoholjodürs übergossen und rasch ein Destillationsrohr aufgesetzt, um das bei der Reaction sich verflüchtigende Jodür zu sammeln. Nach dem Erkalten wurde wieder von dem Jodür zugesetzt und damit fortgefahren, bis eine Probe des Inhalts mit Wasser zusammengebracht keinen Wasserstoff mehr entwickelte. Der Inhalt mehrerer auf diese Weise beschickter Kölbchen wurde in eine mit Aether gefüllte Flasche gebracht, in welcher sich ein brauner Körper abschied, während die ätherische Lösung mehrere Radicale enthielt, zu deren Trennung verschiedene Methoden dienten.

Eine Trennungsart ist die folgende: Zur ätherischen Lösung wird so viel Weingeist gemischt, dass die Radicale sich auszuscheiden anfangen, und dann eine weingeistige Höllensteinlösung zugesetzt, so lange noch ein Niederschlag entsteht; man lässt an einem warmen Orte stehen, damit sich der Aether verflüchtigt, filtrirt, dampft das Filtrat im Wasserbade zur Trockne und behandelt den Rückstand mit Aether. Dieser lässt kleine weisse Krystalle ungelöst, welche in Weingeist gelöst beim Verdunsten zuerst Krystalle von salpetersaurem Acetzinnäthyl, darauf von salpetersaurem Zinnäthyl liefern; die ätherische Lösung lässt nach dem Verdunsten eine krystallinische Masse und eine ölige, beim Erkalten fest und durchsichtig werdende Flüssigkeit zurück. Die krystallinische Masse ist ein Gemenge der salpetersauren Salze von Elaylzinnäthyl, Acetzinnäthyl und Zinnäthyl, die amorphe durchsichtige Masse besteht aus den salpetersauren Salzen von Methzinnäthyl und Aethzinnäthyl.

Löwig unterscheidet die folgenden Zinnbasen:

Methylenzinnäthyl . . . . $(C_2H_5)_2Sn_2$;
Elaylzinnäthyl . . . . $(C_2H_5)_4Sn_4$;
Acetzinnäthyl . . . . $(C_2H_5)_3Sn_4$;
Methzinnäthyl . . . . $(C_2H_5)_3Sn_2$;
Aethzinnäthyl . . . . $(C_2H_5)_5Sn_4$;
Zinnäthyl . . . . $(C_2H_5)Sn$.

Nach Strecker (1858. Ann. 105, 313) sind wahrscheinlich nur eigenthümliche Verbindungen: $(C_2H_5)Sn_2$, $(C_2H_5)_2Sn_2$, $(C_2H_5)_3Sn_2$; die Verbindungen Zinn-

äthyl, Methylenzinnäthyl und Elaylzinnäthyl sind vielleicht identisch und Acetzinnäthyl und Aethzinnäthyl Verbindungen verschiedener Radicale.

§. 102. Zinnmethylür. — Zinn und Jodmethyl liefern nach dem Erhitzen auf 150⁰ bis 180⁰ bei der Destillation eine bei etwa 200⁰ übergehende und beim Erkalten nicht erstarrende Flüssigkeit (wie es scheint das Jodür eines $(\text{€}H_3)_2 Sn_2$ zusammengesetzten Radicals), und in weit grösserer Menge eine bei 220⁰ übergehende und beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrende Flüssigkeit. Letztere ist Jod-Zinnmethylür, $\left.\begin{matrix}\text{€}H_3\\J\end{matrix}\right\}Sn$, welche bei 34⁰ schmelzende Prismen bildet, in Wasser ziemlich, in Alkohol reichlicher und in Aether in allen Verhältnissen löslich ist; Ammoniak fällt aus der wässrigen Lösung das Oxydhydrat als weissen, amorphen Niederschlag, welcher sich in Säuren unter Bildung krystallisirender Salze löst. (Cahours und Riche, Ann. 88, 316.) — Jodmethyl verhält sich gegen eine Legirung von Zinn und Natrium, wie bei Einwirkung des Jodäthyls beschrieben wird. (Cahours.)

Zinnäthylür, $\text{€}_2 H_5 Sn$ oder $(\text{€}_2 H_5)_2 Sn_2$. Metallisches Zink scheidet es aus der Lösung irgend eines Salzes als gelbe, ölige, stechend riechende Flüssigkeit ab, die unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether ist, bei 150⁰ anfängt zu sieden, sich dabei aber im Wesentlichen in Zinn und Zinnäthylid zersetzt. Das Zinnäthylür oxydirt sich rasch an der Luft zu Zinnäthylüroxyd, verbindet sich augenblicklich mit Chlor, Brom und Jod zu den Chlorüren, Bromüren und Jodüren des Zinnäthylürs, welche auch bei Einwirkung der Wasserstoffsäuren auf letzteres entstehen. — Jod-Zinnäthylür, $\left.\begin{matrix}\text{€}_2 H_5\\J\end{matrix}\right\}Sn$, wird aus Zinn und Jodäthyl bei Einwirkung der Wärme oder des Lichts gewonnen. Das aus den Röhren genommene Product wird aus heissem Weingeist umkrystallisirt, aus dem es in strohgelben Nadeln anschiesst. Sie sind in Aether und kochendem Weingeist, weniger in kaltem Weingeist und in Wasser löslich, riechen eigenthümlich senfartig, schmelzen bei 42⁰ und destilliren bei 240⁰ unter theilweiser Zersetzung. Alkalien zerlegen sie unter Bildung von Zinnäthylüroxyd, $(\text{€}_2 H_5)_2 Sn_2 \Theta$, ein weisses, amorphes, ätherartig riechendes Pulver, das sich in überschüssigem Kali und Natron, dagegen nicht in überschüssigem Ammoniak, in Wasser, Weingeist und Aether löst und mit Säuren meistens schwierig krystallisirende Salze bildet, die sich gegen Reagentien wie die Zinnoxydsalze verhalten. — Salpetersaures Zinnäthylür, $N(\text{€}_2 H_5) Sn \Theta_3$, wird beim Verdunsten seiner Lösung in weissen Krystallen erhalten; schwefelsaures Zinnäthylür, $\text{S}[(\text{€}_2 H_5) Sn]_2 \Theta_4$, besteht aus perlmutterglänzenden Schuppen. Chlor-Zinnäthylür, $\left.\begin{matrix}\text{€}_2 H_5\\Cl\end{matrix}\right\}Sn$, krystallisirt aus der Lösung des Oxyds in Salzsäure in langen, intensiv riechenden Nadeln. Schwefel-Zinnäthylür ist ein weisser amorpher, in fixen Alkalien und Schwefelalkalien löslicher Niederschlag, den Schwefelwasserstoff in der Lösung eines

Zinnäthylürsalzes hervorbringt. (Frankland, Ann. 85, 332. Löwig, Ann. 84, 319. Cahours und Riche, Ann. 84, 333.)

Dass nach Cahours Zinnäthylür bei Einwirkung einer Legirung von 4 bis 6 Th. Zinn und 1 Th. Natrium auf Jodäthyl und Jod-Zinnäthylür bei Anwendung einer Legirung von 18 bis 24 Th. Zinn auf 1 Th. Natrium gewonnen werden, ist schon im vorigen §. erwähnt.

Zinnäthylid, $\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_2Sn\\(C_2H_5)_2Sn\end{matrix}\right\}$. — Trockne Krystalle des Jod-Zinnäthylürs lösen sich unter schwacher Wärmeentwickelung in einer concentrirten Lösung des Zinkäthyls in Aether, und bei der Destillation geht das Meiste zwischen 180° und 200° über, während ein Rückstand von Jodzink und wenig Zinkäthyl in der Retorte bleibt; das Destillat braust auf Zusatz von Wasser auf und scheidet Zinkoxydhydrat ab (von Zersetzung des überschüssigen Zinkäthyls herrührend), und nach Zusatz von Essigsäure zur Lösung des Zinkoxyds bleiben zwei Flüssigkeitsschichten, von welchen die untere eine Lösung des Zinnäthylids in Aether ist. Diese wird mit Chlorcalcium entwässert, dann mit eingesenktem Thermometer destillirt und das bei 181° Siedende als reines Zinnäthylid aufgesammelt. — Das Zinnäthylid ist eine farblose, kaum riechende Flüssigkeit von 1,187 spec. Gew. bei 23°, deren Dampfdichte 8,021 gefunden ist (ber. für obige Formel = 8,061). Es siedet bei 181°, brennt mit dunkler, blau gesäumter Flamme. Es löst Jod mit brauner, bald verschwindender Farbe und bei der Destillation geht Jodäthyl über, während eine stechend riechende Jodverbindung, [$(C_2H_5)_2Sn_2J$ (?) oder $(C_2H_5)_3Sn_2J$], zurückbleibt. Beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure entwickelt sich Aethylwasserstoff, welcher wahrscheinlich nach folgender Gleichung entsteht:

$$\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_2Sn\\(C_2H_5)_2Sn\end{matrix}\right\} + HCl = (C_2H_5)_3Sn_2Cl + C_2H_6.$$

Zinnäthylomethylid, $\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_2Sn\\(CH_3)_2Sn\end{matrix}\right\}$, bildet sich aus Jod-Zinnäthylür und Zinkmethyl und ist eine farblose, kaum riechende, bei 144° bis 146° siedende Flüssigkeit von 1,2319 spec. Gew. bei 19°, deren Dampfdichte 6,83 gefunden ist (ber. 7,09). Jod löst sich darin mit carmoisinrother Farbe, die langsam verschwindet; bei der Destillation geht Jodmethyl über und in der Retorte bleibt die Verbindung $(C_2H_5)_2Sn_2J$ (?). Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_2Sn\\(CH_3)_2Sn\end{matrix}\right\} + 3J = 2CH_3J + (C_2H_5)_2Sn_2J\ (?).$$

Salzsäure entwickelt aus dem Zinnäthylomethylid ein Gemenge von Aethylwasserstoff und Methylwasserstoff (Frankland, Ann. 111, 44. Buckton, Ann. 109, 225).

Das Distannäthyljodür, $(C_2H_5)_2Sn_2J$ (?), welches von Frankland bei Einwirkung des Jods auf die vorige Verbindung erhalten wurde, ist eine strohfarbene, bei — 13° nicht fest werdende Flüssigkeit, von unerträglichem, an Senföl erinnerndem Geruch und 2,0329 spec. Gew. bei 15°. Es beginnt bei 208° unter Zersetzung zu sieden.

Sesquistannäthyl, $(C_2H_5)_3Sn_2$ $\left[\begin{matrix}(C_2H_5)_3Sn_2\\(C_2H_5)_3Sn_2\end{matrix}\right]$, ist eine unzersetzt siedende, dünnflüssige Substanz, welche bei Einwirkung des Jodäthyls auf eine Legirung von 4 bis 6 Th. Zinn auf 1 Th. Natrium (zugleich mit dem nicht unzersetzt flüchtigen Zinnäthylür) gewonnen wird. Es absorbirt direct Sauerstoff und bildet damit ein krystallisirendes, heftig riechendes, unzersetzt flüchtiges Oxyd, $\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_3Sn_2\\(C_2H_5)_3Sn_2\end{matrix}\right\}O$. Das Jodür, $(C_2H_5)_3Sn_2J$, entsteht beim Eintragen von Jod in das kalt gehaltene Sesquistannäthyl, oder wenn Jodäthyl auf eine Legirung von 8 bis 12 Th. Zinn und 1 Th. Natrium einwirkt. Es ist eine senfartig riechende Flüssigkeit von 1,833 spec. Gew. bei 15⁰, die bei 208⁰ bis 210⁰ siedet und die Dampfdichte 11,4 besitzt. Silbersalze zersetzen sich mit dem Jodür in Jodsilber und meistens gut krystallisirende Salze des Sesquistannäthyls.

Wird Jod (oder Brom) in das nicht kalt gehaltene Sesquistannäthyl eingetragen, so findet Zersetzung in Jodäthyl und Jod-Zinnäthylür Statt:

$$(C_2H_5)_3Sn_2 + 3J = 2\left.\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}\right\}Sn + C_2H_5J.$$

(Cahours, Ann. 111, 236.)

Zinnamyl. — Amyljodür wird von Zinn bei 220⁰ bis 240⁰, oder unter Einfluss der mittelst eines Hohlspiegels concentrirten Sonnenstrahlen zersetzt; die hierbei sich bildende Verbindung, wahrscheinlich $(C_5H_{11})SnJ$, ist noch nicht näher untersucht.

Bei Einwirkung des Zinnnatriums auf Jodamyl entstehen mehrere Radicale, die man auf ähnliche Weise wie die Zinnäthyle getrennt hat. Man hat unterschieden:

Bizinnamyl . . . . $(C_5H_{11})Sn_2$;
Zinnamyl . . . . $(C_5H_{11})Sn$;
Methylenzinnamyl . . . . $(C_5H_{11})_5Sn_5$;
Methzinnamyl . . . . $(C_5H_{11})_3Sn_5$;
Methzinnbiamyl . . . . $(C_5H_{11})_4Sn_2$,

welche jedoch wahrscheinlich bei einer gründlichen Untersuchung auf wenige reducirt werden. — Alle sind fettartige, schmierige Massen, die sich nicht in Wasser, leicht in Aether lösen. Sie besitzen keinen besondern Geruch, rauchen nicht an der Luft, oxydiren sich aber beim Verdunsten ihrer ätherischen Lösung. Die Radicale und ihre Verbindungen sind nicht flüchtig.

Das Zinnamyl, $(C_5H_{11})Sn$, scheidet sich als Oxyd, $\left.\begin{matrix}(C_5H_{11})Sn\\(C_5H_{11})Sn\end{matrix}\right\}O$, ab, wenn man das Product der Einwirkung von Jodamyl auf Zinnnatrium mit Aether auszieht und nach Zusatz von etwas Weingeist die Lösung an der Luft verdunsten lässt. Es ist ein weisses, amorphes, geruchloses Pulver, fast unlöslich in Aether, etwas löslich in kochendem Alkohol. Das Chlorür, $(C_5H_{11})SnCl$, ist bei 15⁰ ein dickes, durchsichtiges Oel, das bei 4⁰ bis 5⁰ zu einer krystallinischen Masse erstarrt; es löst sich leicht in Weingeist und Aether. (Grimm, Ann. 92, 383.)

Zinkverbindungen, $\left.\begin{matrix} C_n H_{2n+1} \\ C_n H_{2n+1} \end{matrix}\right\} (\overset{''}{Zn}_2)$.

§. 103.

	Formel und Gewicht eines Molecüls.	Siedepunkt.	Spec. Gewicht.	Spec. Gewicht des Dampfes
Zinkmethyl	$\left.\begin{matrix} C H_3 \\ C H_3 \end{matrix}\right\} (\overset{''}{Zn}_2)$ 94			
Zinkäthyl	$\left.\begin{matrix} C_2 H_5 \\ C_2 H_5 \end{matrix}\right\} (\overset{''}{Zn}_2)$ 122	118°	1,182 bei 18°	4,23
Zinkamyl	$\left.\begin{matrix} C_5 H_{11} \\ C_5 H_{11} \end{matrix}\right\} (\overset{''}{Zn}_2)$ 206			

Fast allgemein wird für diese Verbindungen das Molecül nur halb so gross angenommen, — also $\left.\begin{matrix} C H_3 \\ Zn \end{matrix}\right\}$, $\left.\begin{matrix} C_2 H_5 \\ Zn \end{matrix}\right\}$, $\left.\begin{matrix} C_5 H_{11} \\ Zn \end{matrix}\right\}$, — da wir aber als Grundsatz angenommen haben, dass 1 Molecül einer organischen Verbindung in Dampfform 2 Volume einnimmt, so müssen nach der Dampfdichtebestimmung des Zinkäthyls diese Formeln verdoppelt werden ($4{,}23 \times 28{,}88 = 122$, Molecül des Zinkäthyls. Vergl. §. 26.) Verbindungen von der Formel $\left.\begin{matrix} C_2 H_5 \\ C H_3 \end{matrix}\right\} (\overset{''}{Zn}_2)$ konnte Frankland (Ann. 111, 61) jedoch nicht durch Erhitzen von Zink mit einer Mischung von Jodmethyl und Jodäthyl erhalten.

Durch Annahme der verdoppelten Formeln fällt die Aehnlichkeit mit den Formeln des Aethylwasserstoffs, $\left.\begin{matrix} C_2 H_5 \\ H \end{matrix}\right\}$, Jodäthyls, $\left.\begin{matrix} C_2 H_5 \\ J \end{matrix}\right\}$, u. s. w. weg.

Diese Verbindungen wurden 1849 (Ann. 71, 213) von Frankland entdeckt und vorzüglich von ihm untersucht. Er stellte sie durch Erhitzen des Methyl-, Aethyl-, oder Amyljodürs mit Zink in hermetisch verschlossenen Gefässen auf 150° bis 180° dar, liess nach dem Oeffnen derselben die Gase (bei Jodäthyl z. B. Aethyl, Aethylwasserstoff und Elayl) entweichen und destillirte in einer Wasserstoffatmosphäre die flüssigen Zinkverbindungen ab. Später fand er, dass fast nur die Zinkverbindungen und keine Gase gebildet werden, wenn man das Zink auf die mit wasserfreiem Aether gemischten Jodüre einwirken lässt. — In den Röhren scheint sich beim Erhitzen eine krystallisirte Verbindung der Zinkverbindung mit Jodzink zu bilden, welche sich bei der Destillation spaltet.

Bei Darstellung dieser Zinkverbindungen in kleinem Massstabe in Glasröhren wendet man den folgenden zweckmässigen Apparat an (Ann. 85, 348): Der verengte Theil des Rohres *A* (Fig. 45) — in welchem z. B. Jodmethyl mit Zink zersetzt wurde und aus welchem nach Abbrechen der Spitze die Gase schon ausgetreten sind — ist bei *a* in einem stumpfen Winkel gebogen und luftdicht durch den Kork *c* gesteckt. Dieser Kork, der noch ein zweites offenes Röhrchen *b* enthält, verschliesst den Hals der Vorlage *B*. Letztere ist unten bei *f* verengt und steht hier mit

einem Chlorcalciumrohr *C* und Wasserstoffapparat *D* in Verbindung, so dass aus dem ganzen Apparat durch das getrocknete Wasserstoffgas die atmophärische Luft, die aus *b* entweicht, ausgetrieben werden kann. Endlich sind noch in die

(Fig. 45.)

Vorlage einige Glaskügelchen *d* und *e* mit langer Spitze gelegt, in welche das Zinkmethyl gebracht werden soll und die gross genug sein müssen, dasselbe vollständig aufzunehmen. — Ist durch anhaltendes Durchleiten des Wasserstoffs sicher alle atmosphärische Luft ausgetrieben, so wird das Trichterrohr auf der Woulff'schen Flasche *D* gelüftet, dann das Glasrohr *b* und zuletzt die Spitze der Vorlage bei *f* zugeschmolzen. Die Vorlage *B* taucht man in kaltes Wasser, treibt durch Erwärmen der Röhre *A* das Zinkmethyl in dasselbe und schmilzt jetzt auch das Rohr bei *a* ab. Um nun das in *B* befindliche Zinkmethyl in die kleinen Kugeln *d* und *e* zu bringen, erwärmt man die Stelle der Vorlage, wo diese Kugeln die Wand berühren; es wird dadurch Gas aus ihnen ausgetrieben und nach dem Erkalten die Flüssigkeit hineinsteigen. Wenn alle Flüssigkeit aus *B* in die Kugeln gebracht ist, werden diese rasch herausgenommen und ihre Spitze zugeschmolzen.

Ein kupferner Apparat zur Darstellung dieser Zinkverbindungen in grösserem Massstabe ist von Frankland (Ann. 95, 31) beschrieben.

Diese Zinkverbindungen sind unzersetzt siedende Flüssigkeiten, von penetrantem Geruch und ausgezeichnet durch ihre leichte Zersetzbarkeit. Wasser zersetzt sie mit explosionsartiger Heftigkeit unter Bildung von Zinkoxydhydrat und einem Kohlenwasserstoff $\left.\begin{matrix}C_n H_{2n+1}\\ H\end{matrix}\right\}$ (§. 108):

$$\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\ Zn_2\end{matrix}\right\} + 2\,H_2O = 2\left.\begin{matrix}C_2H_5\\ H\end{matrix}\right\} + 2\,ZnHO.$$

Weingeist zersetzt sie ebenfalls, mit Aether lassen sie sich unverändert mischen. Um den Einfluss anderer Körper auf diese Zinkverbindungen zu untersuchen, mischt man sie deshalb zur Mässigung der Reaction mit wasserfreiem Aether.

An der Luft oxydiren sie sich sogleich (Zinkmethyl und Zinkäthyl unter Feuererscheinung), bei allen Manipulationen mit ihnen müssen die Gefässe mit Wasserstoff oder Kohlensäure gefüllt sein. Bei langsamer Sauerstoffabsorption werden (wenigstens beim Zinkäthyl) Aethylate, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\ Zn\end{matrix}\right\}O$ $\left(\text{oder } \left.\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\ Zn_2\end{matrix}\right\}O_2\right)$, gebildet. Schwefel wirkt ähnlich, aus Zinkäthyl entsteht $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\ Zn\end{matrix}\right\}S$ $\left(\text{oder } \left.\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\ Zn_2\end{matrix}\right\}S_2\right)$; (man hat bei den Arbeiten mit diesen Zinkverbindungen Röhren von vulkanisirtem Kautschuk zu vermeiden). Mit Chlor, Brom und Jod zerlegen sie sich in zwei Verbindungen, z. B.:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}(\overset{''}{Zn}_2) + 4J = 2C_2H_5J + 2ZnJ.$$

(Frankland, Ann. 95, 28.)

Stickoxyd wird langsam absorbirt und verwandelt sie in Krystalle, die z. B. beim Zinkäthyl $(C_2H_5)_2Zn_2N_2O_2$ zusammengesetzt sind und die sich mit Wasser in ein Zinksalz $C_2H_5ZnN_2O_2$ (dinitroäthylsaures Zink), Zinkoxyd, das in Lösung bleibt und Aethylwasserstoff zersetzen. (Frankland, Ann. 99, 369.)

Schweflige Säure verbindet sich unter Wärmeentwickelung mit ihnen und es entstehen Zinksalze eigenthümlicher Säuren. (Beim Zinkmethyl CH_3ZnSO_2, beim Zinkäthyl $C_4H_{10}Zn_2S_3O_6 + H_2O$.) (Hobson, Ann. 102, 73; 106, 287.)

Phosphorchlorür wirkt sehr heftig ein; bei langsamem Zusatz desselben zu der mit Aether vermischten Zinkverbindung bildet sich Chlorzink und eine Basis:

$$3\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}(\overset{''}{Zn}_2) + 2PCl_3 = 2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}P\right) + 6ZnCl;$$

Triäthylphosphin.

(Cahours und Hofmann, Ann. 104, 29.)

Kalium, Natrium und Lithium fällen einen Theil des Zinks aus und bringen krystallisirte Verbindungen von der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\Na\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}(\overset{''}{Zn}_2)$ hervor. (Wanklyn, Ann. 108, 67.)

§. 104. Zinkmethyl, $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}(\overset{''}{Zn}_2)$. — Es wurde 1849 von Frankland entdeckt. (Ann. 71, 213.) Zink wird mit Jodmethyl in Glasröhren auf 150° erhitzt, durch Abbrechen der Spitze das Gas fortgelassen und der flüssige Inhalt in dem vorher beschriebenen Apparat abdestillirt. — Grössere Mengen des reinen Zinkmethyls lassen sich nicht in dem kupfernen Apparat darstellen, der zur Bereitung des Zinkäthyls dient, denn bei 100° tritt die Zersetzung noch nicht ein und bei Temperaturen zwischen 121° und 200° wird das Zinkmethyl vollständig zersetzt. Bringt man das mit Aether gemischte Jodmethyl mit Zink in den kupfernen Apparat, so erfolgt die Bildung von Zinkmethyl schon bei 100°, bei der Destillation lässt sich aber der Aether nicht von Zinkmethyl trennen, sondern man bekommt ein zwischen 51° und 57° siedendes Product, das $2\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}(\overset{''}{Zn}_2) + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ zusammengesetzt zu sein scheint. Bei Anwendung von Jodmethyl (und durch Druck condensirtem) Methyläther statt des Aethyläthers erhält man eine durch Destillation nicht zu zerlegende zwischen 43° und 48° siedende Flüssigkeit, welche wahrscheinlich $2\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}(\overset{''}{Zn}_2) + \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}O$ ist. (Frankland, Ann. 111, 62.)

Das Zinkmethyl ist eine farblose, durchsichtige, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche das Licht stark bricht, eigenthümlich und unerträg-

lich riecht und sehr flüchtig ist. Es entzündet sich an der Luft und verbrennt mit grünlich-blauer Flamme, unter Verbreitung weisser Wolken von Zinkoxyd; in reinem Sauerstoff verbrennt es mit Explosion. — Stickoxyd, schweflige Säure, Phorphorchlorür und Natrium bilden eigenthümliche Verbindungen. (Ann. 85, 346.)

Zinkäthyl, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}(\overset{\prime\prime}{Zn_2})$. — Es wurde von Frankland zugleich mit dem Zinkmethyl entdeckt und die Darstellung geschieht mit Jodäthyl und Zink wie beim Zinkmethyl.

Das Zinkäthyl ist eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit von eigenthümlichem, durchdringendem, nicht unangenehmem Geruch; bei — 22° bleibt es flüssig und das spec. Gew. seines Dampfes ist 4,259 gefunden. Es entzündet sich von selbst in Berührung mit der Luft und brennt mit glänzender Flamme unter Verbreitung weisser Dämpfe von Zinkoxyd; ein in die Flammen gehaltener kalter Körper überzieht sich mit schwarzem metallischem Zink. Lässt man zu mit Aether gemischtem Zinkäthyl langsam Sauerstoff treten, so scheidet sich ein weisser amorpher Niedersehlag von Zinkäthylat, C_2H_5ZnO, ab, der aber mit essigsaurem Zink und Zinkoxydhydrat gemengt ist, dabei tritt als drittes Product secundärer Zersetzung Aethylwasserstoff auf. Das Zinkäthylat ist unlöslich in wasserfreiem Aether und Alkohol, zerlegt sich mit Wasser in Zinkoxydhydrat und Weingeist und wird bei 90° mit Heftigkeit zersetzt.

Schwefel löst sich in der erwärmten ätherischen Lösung des Zinkäthyls und bildet Zinkmercaptid, C_2H_5ZnS, ein weisser flockiger Niederschlag.

Chlor, Brom und Jod zersetzen sich mit reinem Zinkäthyl unter Feuererscheinung. Wenn Brom oder Jod langsam zur ätherischen Zinkäthyllösung treten, bilden sich Brom- oder Jodzink und Brom- oder Jodäthyl. (Ann. 95, 28.)

Ueberschüssiges Zinkäthyl mit Quecksilberchlorid vermischt bildet unter starker Wärmeentwickelung Chlorzink und Quecksilberäthyl:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}(\overset{\prime\prime}{Zn_2}) + (\overset{\prime\prime}{Hg_2})Cl_2 = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}(\overset{\prime\prime}{Hg_2}) + (\overset{\prime\prime}{Zn_2})Cl_2.$$

Quecksilberchlorür wirkt nach folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}(\overset{\prime\prime}{Zn_2}) + 2(\overset{\prime\prime}{Hg_2})Cl = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}(\overset{\prime\prime}{Hg_2}) + (\overset{\prime\prime}{Zn_2})Cl_2 + Hg_2.$$

Quecksilberäthyljodür zersetzt sich mit Zinkäthyl auf folgende Weise:

$$2\left.\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}\right\}(\overset{\prime\prime}{Hg_2}) + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}(\overset{\prime\prime}{Zn_2}) = 2\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}(\overset{\prime\prime}{Hg_2}) + (\overset{\prime\prime}{Zn_2})J_2.$$

Mit Chlorblei tritt folgende Umsetzung ein:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}(\overset{\prime\prime}{Zn_2}) + 2PbCl = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}\overset{\prime\prime}{Pb} + (\overset{\prime\prime}{Zn_2})Cl_2 + Pb.$$

Zinkäthyl und Stannäthyljodür setzen sich nach folgender Gleichung um:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}(\overset{\prime\prime}{Zn})_2 + 2\left.\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}\right\}\overset{\prime\prime}{Sn} = 2\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}\overset{\prime\prime}{Sn} + (\overset{\prime\prime}{Zn_2})J_2.$$

(Buckton, Ann. 109, 218.)

Die Einwirkung von Stickoxyd, schwefliger Säure, Phosphorchlorür, Kalium, Natrium u. s. w. ist §. 103 erwähnt.

Zinkamyl, $\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}(\overset{\prime\prime}{Zn_2})$. — Es wurde 1853 von Frankland dargestellt. (Ann. 85, 360.) Jodamyl wird mit Zink auf 180° erhitzt. — Das Zinkamyl ist eine farblose Flüssigkeit, welche in Berührung mit der Luft raucht ohne sich zu entzünden.

§. 105. Dinitromethylsäure, $CH_4N_2O_2$ (Frankland, Ann. 99, 369.) — Zinkmethyl absorbirt langsam Stickoxyd, rascher wenn man dieses unter starkem Druck darauf einwirken lässt. (Frankland presst mittelst einer Druckpumpe das Gas in das Zinkmethyl.) Es bilden sich farblose Krystalle $(CH_3)_2Zn_2N_2O_2$, die sich an der Luft rasch oxydiren, in grösserer Menge sogar entzünden und mit Wasser unter Entwickelung von Sumpfgas eine opalisirende Lösung von dinitroäthylsaurem Zink und Zinkoxydhydrat geben: $[(CH_3)_2Zn_2N_2O_2 + H_2O = CH_3ZnN_2O_2, ZnHO + CH_4]$. — Nach dem Fällen des Zinkoxydhydrats mit Kohlensäure bleiben beim Verdunsten des Filtrats kleine Krystalle von dinitromethylsaurem Zink $2(CH_3ZnN_2O_2) + H_2O$. Die Dinitromethylsäure ist noch nicht isolirt.

Dinitroäthylsäure, $C_2H_6N_2O_2$. (Frankland l. c.) — Bei Behandlung des in Aether gelösten Zinkäthyls mit Stickoxyd setzen sich farblose rhombische Krystalle ab, $[(C_2H_5)_2Zn_2N_2O_2]$, die sich gegen Luft und Wasser wie die aus Zinkmethyl entstandenen verhalten. Das durch Zersetzung mit Wasser aus ihnen dargestellte dinitroäthylsaure Zink bleibt beim Verdunsten der Lösung im Wasserbade als weisse, strahlig krystallinische Masse und ist nach dem Trocknen bei 100° $C_2H_5ZnN_2O_2$ zusammengesetzt; mit ätherischer Zinkäthyllösung zusammengebracht liefert es wieder die Krystalle $(C_2H_5)_2Zn_2N_2O_2$. — Concentrirte Schwefelsäure macht aus dem künstlich abgekühlten Zinksalz die Dinitroäthylsäure frei, die sich aber bei geringer Temperaturerhöhung unter Aufbrausen (von Elayl, Stickoxyd, Stickoxydul und Stickgas herrührend) zersetzt; bei Destillation mit verdünnter Schwefelsäure im luftleeren Raum geht die verdünnte Säure über, die stechend riecht und sich schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt. Alle Salze der Dinitroäthylsäure sind löslich in Wasser, schmelzen etwas über 100° und einige (Kalium-, Natrium-, Calcium- und Bariumsalz) verpuffen heftig bei stärkerem Erhitzen; die meisten sind krystallisirbar.

Ueber die Constitution beider Säuren lässt sich noch nichts Gewisses angeben.

§. 106. Methylodithionsäure, CH_4SO_2 *). (Hobson, Ann. 106, 287.) — Leitet man in eine abgekühlte ätherische Zinkmethyllösung schweflige Säure, so entstehen weisse, in Wasser leicht, in Alkohol und Aether unlösliche Krystalle von methylodithionsaurem Zink, CH_3ZnSO_2, aus denen mit Barytwasser das in Würfeln krystallisirende Bariumsalz, CH_3BaSO_2, gewonnen wird.

---

*) $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$ $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$, $\begin{matrix}CH_3\\SO\end{matrix}\left.\begin{matrix}\\H\end{matrix}\right\}O$.

Typus. Methylodithionsäure.

Eine verdünnte Lösung der freien Säure bereitet man aus dem Bariumsalz mit verdünnter Schwefelsäure, sie zersetzt sich jedoch bald unter Abscheidung von Schwefel.

Aethylotrithionsäure, $C_4H_{12}S_3O_6$. (Hobson, Ann. 102, 73.) — Das Zinksalz der Säure, $C_4H_{10}Zn_2S_3O_6 + H_2O$, entsteht beim Einleiten von schwefliger Saure in eine abgekühlte ätherische Zinkäthyllösung; es bildet farblose, eigenthümlich riechende in heissem Weingeist ziemlich, in Wasser wenig lösliche Nadeln. Das mit Aetzbaryt aus dem Zinksalz bereitete Bariumsalz, $C_4H_{10}Ba_2S_3O_6 + H_2O$, ist leicht löslich und krystallinisch. Aus ihm kann eine concentrirte, ölförmige Lösung der Säure durch Ausfällen des Baryts mit Schwefelsäure und Verdunsten des Filtrats im Wasserbade erhalten werden; die Säure ist nicht destillirbar. Beim Erhitzen des Bariumsalzes mit äthylschwefelsaurem Kalium geht der Aether, $C_4H_{10}(C_2H_5)_2S_3O_6$, als ölige, in Wasser unlösliche Flüssigkeit über.

Auch über die Constitution dieser beiden Säuren kann man noch nichts Sicheres anführen.

§. 107. Natrium-, Kalium-, Lithium-Aethyl. — Nur das Natriumäthyl und auch nur in Verbindung mit Zinkäthyl ist bis jetzt näher untersucht. (Wanklyn 1858. Ann. 108, 67.) In einem zugeschmolzenen Rohre lässt man 1 Th. Natrium mit 10 Th. Zinkäthyl einige Tage bei niedriger Temperatur in Berührung, bis alles Natrium verschwunden und dafür Zink ausgeschieden ist; das überschüssige Zinkäthyl lässt man in einem Wasserstoffstrome abdunsten und behält dann bei 27° schmelzende Krystalle von $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}(\overset{''}{Zn}_2) + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\Na\end{matrix}\right\}$ zurück. Sie verbrennen an der Luft explosionsartig, zerfallen mit Wasser in Aethylwasserstoff, Zinkoxydhydrat und Natronhydrat, entwickeln beim Erhitzen im Kölbchen Gas und hinterlassen reines Natrium und Zink. — Die wichtigste Metamorphose ist die mit Kohlensäure, mit welcher unter Freiwerden von Wärme ohne Gasentwickelung propionsaures Natrium entsteht und Zinkäthyl abdestillirt (Wanlkyn, Ann. 107, 125):

$$\left[\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}(\overset{''}{Zn}_2) + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\Na\end{matrix}\right\}\right] + CO_2 = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}(\overset{''}{Zn}_2) + C_3H_5NaO_2.$$

Das Natriumäthyl vom Zinkäthyl durch Erwärmen oder weitere Einwirkung von Natrium zu befreien, gelingt nicht, sondern es tritt in beiden Fällen Zersetzung unter Gasentwickelung ein. Auch durch Einwirkung von Natrium oder Kalium auf Jodäthyl entstehen nur Aethylwasserstoff und Elayl und nicht Natrium- oder Kaliumäthyl, weil nach Frankland (Ann. 110, 108) Jodäthyl und Natriumäthyl sich schon bei gewöhnlicher Temperatur auf folgende Art zersetzen:

$$C_2H_5Na + C_2H_5J = NaJ + C_2H_6 + C_2H_4.$$

Kohlenwasserstoffe, $C_n H_{2n+2} = \left.\begin{matrix} C_n H_{2n+1} \\ H \end{matrix}\right\}$.

§. 108.

	Formel und Gewicht eines Moleciils.		Spec. Gew. des Dampfes (berechnet).
Methylwasserstoff (Sumpfgas).	$\left.\begin{matrix} C H_3 \\ H \end{matrix}\right\}$	16	0,554
Aethylwasserstoff	$\left.\begin{matrix} C_2 H_5 \\ H \end{matrix}\right\}$	30	1,04
Propylwasserstoff	$\left.\begin{matrix} C_3 H_7 \\ H \end{matrix}\right\}$	44	1,52
Butylwasserstoff	$\left.\begin{matrix} C_4 H_9 \\ H \end{matrix}\right\}$	58	2,01
Amylwasserstoff	$\left.\begin{matrix} C_5 H_{11} \\ H \end{matrix}\right\}$	72	2,49

Diese Kohlenwasserstoffe werden als die Wasserstoffverbindungen der Alkoholradicale $C_n H_{2n+1}$ betrachtet. — Sie entstehen bei der trocknen Destillation organischer Substanzen oder Fäulniss derselben (Sumpfgas); bei der Zersetzung der Chlorüre oder Jodüre der Alkohole durch Zink in höherer Temperatur, sind dann aber wohl Producte einer secundären Zersetzung, indem die zuerst gebildete Zinkverbindung sich mit dem Jodür nach der Gleichung

$$2 \left.\begin{matrix} C_2 H_5 \\ J \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C_2 H_5 \\ C_2 H_5 \end{matrix}\right\} (\overset{''}{Zn_2}) = 2 \left.\begin{matrix} C_2 H_5 \\ H \end{matrix}\right\} + 2\, C_2 H_4 + Zn_2 J_2$$

zersetzt; bei der Einwirkung des Wassers auf einige Metallverbindungen der Alkoholradicale:

$$\underset{\text{Zinkäthyl.}}{\left.\begin{matrix} C_2 H_5 \\ C_2 H_5 \end{matrix}\right\} (\overset{''}{Zn_2})} + 2 H_2 O = 2 \underset{\text{Aethylwasserstoff.}}{\left.\begin{matrix} C_2 H_5 \\ H \end{matrix}\right\}} + 2 Zn H O;$$

beim Erhitzen der Verbindungen $C_2 H_4 Br_2$, $C_3 H_6 Br_2$ u. s. w. mit Wasser und Jodkalium in zugeschmolzenen Röhren auf 275°. (Aus $C_2 H_4 Br_2$ entsteht $C_2 H_6$, aus $C_3 H_6 Br_2$ entsteht $C_3 H_8$ u. s. w.)

Nur das kohlenstoffreichste der bis jetzt bekannten Glieder dieser Reihe ($C_5 H_{12}$) ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, alle übrigen sind gasförmig. Sie sind unlöslich in Wasser, löslich in absolutem Weingeist, und zwar nimmt die Löslichkeit mit wachsendem Kohlenstoffgehalt zu. Concentrirte Schwefelsäure, Kupferchlorür und Brom sind auf sie ohne Einwirkung; Chlor bringt mit ihnen (im Lichte) Substitutionsproducte hervor.

§. 109. **Methylwasserstoff, Sumpfgas,** $\left.\begin{matrix} C H_3 \\ H \end{matrix}\right\}$. — Dieses Gas ist schon in der letzten Hälfte des vorigen Jahrhunderts entdeckt,

Es bildet sich bei der Fäulniss organischer Materien unter Wasser (in Sümpfen), macht den Hauptbestandtheil der sogenannten schlagenden Wetter in Kohlenbergwerken aus, strömt an vielen Stellen aus dem Erdboden und brennt an einigen Orten schon seit den ältesten Zeiten. Bei trockner Destillation vieler organischer Stoffe, wie Steinkohlen, Holz, Harz, Fette u. s. w. tritt es auf, ferner beim Erhitzen der essigsauren Salze mit Natronkalk:

$$\underset{\text{Essigsäure.}}{C_2H_4O_2} = CO_2 + CH_4;$$

bei Zersetzung des Zinkmethyls mit Wasser, bei Einwirkung des Kaliumamalgams auf CCl_4. — Gemengt mit anderen Gasen bildet es sich beim Erhitzen von CCl_4, $CHCl_3$ (Chloroform), $CHBr_3$ (Bromoform), CHJ_3 (Jodoform) mit Kupfer, Jodkalium und Wasser auf 275°; oder Durchleiten der mit Wasserstoff gemengten Dämpfe von CCl_4 durch ein rothglühendes mit Bimsteinstücken gefülltes Rohr; auch wenn CO oder CS_2 mit H_2S durch ein rothglühendes mit Eisen gefülltes Rohr geleitet werden; u. s. w.

Am bequemsten bereitet man es durch Erhitzen von 1 Th. essigsaurem Natrium mit 2 Th. Natronkalk (1 Natronhydrat auf 2 Kalk) in einer mit Gasleitungsrohr versehenen Retorte.

Der Methylwasserstoff ist farblos, geruchlos, wirkt nicht giftig beim Einathmen, brennt mit gelblicher Flamme und liefert mit Luft ein explodirendes Gemenge. — 1 Vol. Wasser absorbirt bei 0°: 0,05449; bei 10°: 0,04372; bei 20°: 0,03499 Vol. und 1 Vol. Alkohol (von 0,792 spec. Gew. bei 20°) bei 0°: 0,52259; bei 10°: 0,49535; bei 20°: 0,47096 Vol. Methylwasserstoff. — Von Chlorschwefel, Phosphorchlorid, kochendem Antimonchlorid, einem heissen Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure wird es nicht verändert.

Ein Gemenge von 2 Vol. Chlor und 1 Vol. Methylwasserstoff bleibt im Schatten unverändert, explodirt aber durch den elektrischen Funken oder directe Einwirkung des Lichts, wobei unter Abscheidung von Kohle Salzsäure gebildet wird. Setzt man ein Gemenge von gleichen Volumen Chlor und Methylwasserstoff dem zerstreuten Lichte aus, so findet keine Explosion Statt, sondern es bilden sich Chlormethyl, CH_3Cl, und andere gasförmige Producte. (Berthelot, Ann. 105, 242.) Nach Baeyer (Ann. 103, 183) ist dieses Gas verschieden vom Chlormethyl. (Vergl. dieses.) Wird endlich der Methylwasserstoff zur Mässigung der Reaction mit Kohlensäure gemengt und dann mit überschüssigem Chlor in Berührung gebracht, so entstehen Chloroform, $CHCl_3$, und Doppelt-Chlorkohlenstoff CCl_4.

Aethylwasserstoff, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}$. — Frankland und Kolbe beobachteten ihn 1848 bei Zersetzung des Cyanäthyls mit Kalium (Ann. 69, 269), Frankland erkannte aber erst 1850 seine Verschiedenheit vom isomerischen Methyl. (Ann. 74, 41.) — Er bildet sich bei Zersetzung des Zinkäthyls mit Wasser oder wenn Jodäthyl, Zink und Wasser in verschlossenen Gefässen erhitzt werden.

Man kann zur Darstellung gleiche Theile Wasser und Jodäthyl mit Zinkfeile in zugeschmolzenen Röhren 2 Stunden auf 180° erhitzen und die Spitze des Rohrs unter einer mit Wasser gefüllten Glocke abbrechen, unter welcher sich dann der ausströmende Aethylwasserstoff ansammelt. — Aethylwasserstoff

bildet sich auch, wenn Cyanäthyl auf Kalium getropft wird. Oder wenn ein Gemenge von CS_2, H_2S und CO durch ein rothglühendes Rohr geleitet wird; wenn $C_2H_4Br_2$ mit Wasser und Jodkalium auf 275° erhitzt wird, und noch auf anderen Wegen, doch treten neben Aethylwasserstoff bei diesen letzten Operationen noch andere Gase auf.

Der Aethylwasserstoff ist ein farbloses, geruchloses Gas, das bei — 18° und durch einen Druck von 20 Atmosphären bei + 3° nicht flüssig wird; 1 Vol. Wasser absorbirt bei 0°: 0,0946; bei 10°: 0,0655; bei 20°: 0,0490 Vol. Aethylwasserstoff. Er ist in absolutem Alkohol ziemlich löslich (1 Vol. Alkohol absorbirt 1,13 Vol. des Gases) und wird aus dieser Lösung durch Erhitzen oder Vermischen mit Wasser wieder ausgetrieben.

Im zerstreuten Lichte bilden gleiche Volumen Chlor und Aethylwasserstoff gleiche Volumen Salzsäure und C_2H_5Cl; letztere, mit dem Aethylchlorür isomerische Verbindung, ist noch bei — 18° gasförmig und brennt mit grüner Flamme. Lässt man 2 Vol. Chlor auf 1 Vol. Aethylwasserstoff im zerstreuten Lichte einwirken, so bilden sich 2 Vol. Salzsäure und eine Flüssigkeit $C_2H_4Cl_2$ (Elaylchlorür?).

Propylwasserstoff, $\left.\begin{matrix}C_3H_7\\H\end{matrix}\right\}$. — Man erhält ein Gemenge dieses Gases mit Propylen (C_2H_6) und Kohlensäure, wenn $C_3H_6Br_2$, $C_3H_5Br_3$, $C_3H_5Cl_3$ mit Jodkalium, Wasser und Kupfer auf 275° erhitzt werden; in geringer Menge tritt es neben Propylen auf, wenn man ein Gemenge von Kohlenoxyd und Methylwasserstoff durch ein rothglühendes Rohr leitet. Von absolutem Alkohol wird es reichlich gelöst.

Butylwasserstoff, $\left.\begin{matrix}C_4H_9\\H\end{matrix}\right\}$. — Er entsteht beim Erhitzen des Butylalkohols mit Chlorzink und des Butylbromürs mit Kalium zugleich mit anderen Producten; bei gewöhnlicher Temperatur scheint er gasförmig zu sein.

Amylwasserstoff, $\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\H\end{matrix}\right\}$. (Frankland 1850. Ann. 74, 51.) — Jodamyl und Zink zersetzen sich in höherer Temperatur in Amyl ($C_{10}H_{22}$), Amylwasserstoff und Amylen (C_5H_{10}). Jodamyl wird mit dem gleichen Volumen Wasser gemengt und mit Zink auf 142° erhitzt; nach beendigter Einwirkung wird der Inhalt des Rohrs abdestillirt, das Destillat über Kalistückchen stehen gelassen und nach 24 Stunden bei 35° abdestillirt.

Er ist eine farblose, leicht bewegliche, nach Chloroform riechende Flüssigkeit, besitzt bei 14°,2 das spec. Gew. 0,6385, siedet bei 30° und wird nicht fest bei — 24°. — In Weingeist und Aether ist er in jedem Verhältniss löslich; von rauchender Schwefelsäure und oxydirenden Substanzen wird er nicht angegriffen.

Kohlenwasserstoffe, $C_nH_{2n+2} = \left.\begin{matrix} C_n H_{2n+1} \\ C_n H_{2n+1} \end{matrix}\right\}$.

(Sogenannte Alkoholradicale.)

§. 110.

	Formel und Gewicht eines Moleculs.		Siedepunkt (beobachtet).	Spec. Gew. bei 0°.	Spec. Gew. d. Dampfes (berechnet).	Spec. Vol. (berechnet).
Methyl	$\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right\}$	30			1,04	55
Aethyl	$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\}$	58			2,01	99
Aethyl-Butyl . . .	$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_4H_9 \end{matrix}\right\}$	86	62°	0,7011	2,97	143
Aethyl-Amyl . . .	$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_5H_{11} \end{matrix}\right\}$	100	88°	0,7069	3,45	165
Methyl-Caproyl . .	$\left.\begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_{13} \end{matrix}\right\}$	100	82° (?)		3,45	165
Butyl	$\left.\begin{matrix} C_4H_9 \\ C_4H_9 \end{matrix}\right\}$	114	106°(108°)	0,7057	3,93	187
Butyl-Amyl	$\left.\begin{matrix} C_4H_9 \\ C_5H_{11} \end{matrix}\right\}$	128	132°	0,7247	4,42	209
Amyl	$\left.\begin{matrix} C_5H_{11} \\ C_5H_{11} \end{matrix}\right\}$	142	158°	0,7413	4,90	231
Butyl-Caproyl . . .	$\left.\begin{matrix} C_4H_9 \\ C_6H_{13} \end{matrix}\right\}$	142	155° (?)		4,90	231
Caproyl	$\left.\begin{matrix} C_6H_{13} \\ C_6H_{13} \end{matrix}\right\}$	170	202°	0,7574	5,87	275

Diese Kohlenwasserstoffe wurden früher für die Radicale der (mit Weingeist homologen) Alkohole im isolirten Zustande gehalten; ein Molecül derselben besteht aber aus 2 At. der eigentlichen Alkoholradicale. Je nachdem zwei gleiche oder zwei verschiedene Alkoholradicale in ihnen vorkommen, können zwei Gruppen derselben unterschieden werden: die Kohlenwasserstoffe der ersten Gruppe, die durch Vereinigung zweier gleicher Alkoholradicale entstanden sind, bilden sich bei Einwirkung des Natriums oder Zinks auf die Jodüre der Alkohole, oder bei Elektrolyse der Salze der fetten Säuren. Die Kohlenwasserstoffe der zweiten Gruppe mit zwei verschiedenen Alkoholradicalen entstehen (gemengt mit den vorigen), wenn das Gemisch zwei verschiedener Jodüre mit Natrium oder das Gemisch der Salze zwei verschiedener fetter Säuren durch Elektrolyse zersetzt wird.

Die Zersetzung der Salze durch Elektrolyse ist zuerst 1849 beim essigsauren Kalium und valeriansauren Kalium von Kolbe ausgeführt. (Ann. 69, 259.) Der von ihm gebrauchte Apparat (Fig. 46) besteht aus einem Glascylinder *A*, 11 Zoll hoch und $2\frac{1}{2}$ Zoll im innern Durchmesser, der mit einem Kork verschlossen werden kann; in ihm steht ein cylindrisch gebogenes, an die Glaswand sich anlegendes Kupferblech, an welchem ein aus dem Gefäss hervorragender Kupferdraht *a* befestigt ist. Innerhalb desselben befindet sich im geringen Abstande ein anderer

Cylinder aus Platinblech, der zur Vermeidung des Contacts mit dem Kupfercylinder unten mit einem Glasringe umgeben ist und von welchem ein Platindraht *b* aus dem Cylinder *A* hinausführt. Die Drähte *a* und *b* und das weite Glasrohr *c* sind luftdicht durch den Kork geführt. Den Glascylinder füllt man bis *ee* mit der gesättigten Salzlösung und setzt den Draht *b* mit dem positiven, den Draht *a* mit dem negativen Pol einer Batterie (z. B. Bunsen'schen Batterie von vier Elementen) in Verbindung. Es findet dann lebhafte Gasentwickelung Statt und die Gase werden durch das Rohr *c* abgeleitet. — Zur weitern Prüfung dieser Gase leitet man sie durch abgekühlte Röhren und mit Kalilauge und Schwefelsäure gefüllte Apparate — um Kohlensäure und Wasser zu entfernen — in mit Quecksilber gefüllte Gasometer. Um die an den beiden Polen auftretenden Producte getrennt aufzusammeln, wendet man eine poröse Thonzelle an, auf welche ein gleichweiter, an beiden Enden offener Glascylinder mittelst eines Kautschukstreifens luftdicht befestigt wird. Man senkt diese Vorrichtung in den cylindrischen Kupfercylinder, so dass das den positiven Pol bildende Platinblech in die Thonzelle gestellt wird, und verschliesst den Glascylinder luftdicht mit einem Kork, durch welchen ein Gasleitungsrohr gesteckt ist. — Bei der Elektrolyse (der Essigsäure und Valeriansäure) werden am negativen Pol (Kupferblech) nur freies Kali und Wasserstoff erhalten, alle übrigen Producte treten am positiven Pol auf.

(Fig. 46.)

Zur Zerlegung der Jodüre der Alkohole mit Zink wandte Frankland (Ann. 71, 171. 1849) Röhren aus starkem Glas an, die nach dem Hineinbringen des Jodürs und Zinks vor der Lampe zugeschmolzen und dann im Oelbade auf 150° und 170° erhitzt wurden. Ist der Kohlenwasserstoff gasförmig, so wird die Spitze des Rohrs unter einer mit Wasser oder Quecksilber gefüllten Glocke abgebrochen, unter welcher sich das austretende Gas ansammelt; ist der Kohlenwasserstoff flüssig, so wird er nach dem Oeffnen des Rohrs abdestillirt.

Wurtz (Ann. 96, 364) benutzte zur Darstellung der bei mittlerer Temperatur flüssigen Kohlenwasserstoffe Natrium, das er in geringem Ueberschuss mit dem Jodür des Alkohols in einem Kolben zusammenbrachte; der Kolben wurde so mit einem Kühlapparate verbunden, dass die condensirten Dämpfe in ihn zurückflossen. Die Reaction beginnt häufig schon von selbst, später muss sie immer durch Anwendung äusserer Wärme zu Ende geführt werden. Die vom Jodnatrium abdestillirte Flüssigkeit wird noch mehrere Male über Natrium rectificirt, bis dieses sein metallisches Ansehen bewahrt und also die Flüssigkeit kein unzersetztes Jodür mehr beigemengt enthält.

Die Zersetzung der Salze durch Elektrolyse kann durch folgende Formel ausgedrückt werden:

$$2\left(\left.\begin{matrix}\text{Є}(\text{Є}H_3)\Theta \\ K\end{matrix}\right\}\Theta\right) + H_2\Theta = \left.\begin{matrix}\text{Є}H_3 \\ \text{Є}H_3\end{matrix}\right\} + 2H + \text{Є}\Theta_2 + \text{Є}K_2\Theta_3;$$

Essigsaures Kalium. Methyl.

$$\left.\begin{matrix}\text{Є}(\text{Є}H_3)\Theta \\ K\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}\text{Є}(\text{Є}_4H_9)\Theta \\ K\end{matrix}\right\}\Theta + H_2\Theta = \left.\begin{matrix}\text{Є}H_3 \\ \text{Є}_4H_9\end{matrix}\right\} + 2H + \text{Є}\Theta_2 + \text{Є}K_2\Theta_3.$$

Essigsaures Kalium. Valeriansaures Kalium. Methyl-Butyl.

Die Zersetzung der Jodüre durch Metalle, wie Zink und Natrium, ist folgende:

$$2\left.\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}\right\} + 2\,Zn = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\} + 2\,ZnJ;$$

Aethyljodür. Aethyl.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\J\end{matrix}\right\} + 2\,Na = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\} + 2\,NaJ.$$

Aethyl-jodür. Amyl-jodür. Aethyl-Amyl.

Die sogenannten Alkoholradicale sind indifferente Gase oder Flüssigkeiten, die nicht von Wasser gelöst werden; Alkohol mischt sich mit den flüssigen in jedem Verhältniss und absorbirt die gasförmigen reichlich. Die flüssigen Kohlenwasserstoffe mischen sich nicht mit concentrirter oder rauchender Schwefelsäure; lässt man sie mit letzterer längere Zeit in Berührung, so tritt Schwärzung und Entwickelung von schwefliger Säure ein, ohne dass eine sogenannte gepaarte Schwefelsäure entsteht. Concentrirte Salpetersäure wirkt bei anhaltendem Kochen auf einige oxydirend, die entstehenden Producte scheinen aber nicht die in nächster Beziehung stehenden fetten Säuren zu sein; aus Amyl z. B. entsteht keine Valeriansäure. Chlor und Brom wirken im Sonnenlichte auf viele substituirend, es bilden sich jedoch nicht die Chlorüre oder Bromüre der Alkohole. Antimonchlorid und Phosphorchlorid entwickeln aus mehreren bei anhaltendem Erhitzen Chlorwasserstoff und es bilden sich wieder Substitutionsproducte.

Alle diese Versuche, bei welchen also aus den sogenannten Alkoholradicalen nie eine Verbindung des Alkohols oder der ihm entsprechenden Säure (z. B. aus Amyl eine Verbindung des Amylalkohols oder der Valeriansäure) entstanden ist, machen es sehr unwahrscheinlich, diese Kohlenwasserstoffe für die eigentlichen Alkoholradicale im isolirten Zustande zu halten, wie es von den ersten Entdeckern geschah. Es müssten dann auch die Formeln halbirt werden, also Methyl CH_3 statt C_2H_6, Aethyl C_2H_5 statt C_4H_{10} u. s. w. geschrieben werden, denn in den Methyl-, Aethyl- u. s. w. Verbindungen kommen die Radicale CH_3, C_2H_5 und nicht C_2H_6, C_4H_{10} vor; diese halbirten Formeln zeigen aber Abweichungen von den Regelmässigkeiten, die bei den übrigen organischen Verbindungen beobachtet sind; Wasserstoff kommt mit unpaarer Atomzahl (§. 6) vor; das Volumen des Gases würde für die halbirten Formeln nicht 2, sondern nur 1 Vol. Θ entsprechen (§. 26).

Besonders die von Wurtz entdeckten gemischten Alkoholradicale — bei welchen häufig keine Halbirung möglich ist, ohne auf Bruchzahlen der Kohlenstoffatome zu stossen, z. B. bei C_7H_{16}, C_9H_{20} — können als überzeugende Beweise für die Richtigkeit der Formeln C_2H_6, Methyl, C_4H_{10}, Aethyl, u. s. w. betrachtet werden; denn aus der oben gegebenen Tabelle geht hervor, dass alle sogenannten Alkoholradicale mit zwei gleichen und mit zwei verschiedenen Radicalen eine fortlaufende Reihe bilden, in welchen der Siedepunkt regelmässig mit den Kohlenstoffatomen steigt. Dieses stetige Steigen des Siedepunktes würde aber nicht mit einer gleichmässigen Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes zusammenfallen, wenn man die Formeln der Kohlenwasserstoffe mit zwei

gleichen Radicalen halbiren wollte; man würde dann folgende Reihe erhalten:

		Siedepunkt.	Volumen des Dampfes.
Aethyl-Butyl,	C_6H_{12}	62°	2
Aethyl-Amyl,	C_7H_{16}	88°	2
Butyl,	C_4H_9	106°	1
Butyl-Amyl,	C_9H_{20}	132°	2
Amyl,	C_5H_{11}	158°	1
Butyl-Caproyl,	$C_{10}H_{22}$	185°	2
Caproyl,	C_6H_{13}	202°	1

Die in allen Eigenschaften sich gleichenden Glieder dieser Reihe hätten also (im Dampfzustande) bald eine Condensation auf 2, bald auf 1 Vol. erlitten, der Siedepunkt würde mit steigendem Kohlenstoffgehalt bald erhöht, bald erniedrigt, kurz, alle Regelmässigkeiten einer homologen Reihe zeigten sich in den Eigenschaften, aber nicht in der Zusammensetzung.

Williams hat 1857 in den Destillationsproducten der Boghead-Cannelkohle diese Kohlenwasserstoffe entdeckt. Er reinigt das bei niedriger Temperatur (143°) siedende Oel dieser Destillationsproducte durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure, Aetzkali und Destillation über Natrium, und trennt das von diesen Reagentien nicht angegriffene Oel durch fractionirte Destillation:

		Siedepunkt.	Spec. Gew. bei 18°.
Propyl,	C_6H_{14}	68°	0,6745
Butyl,	C_8H_{18}	119°	0,6945
Amyl,	$C_{10}H_{22}$	159°	0,7365
Caproyl,	$C_{12}H_{26}$	202°	0,7568

§. 111. Methyl, $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}$. — Dieser Kohlenwasserstoff und das Butyl waren die zuerst entdeckten Glieder der Reihe. Kolbe (Ann., 69, 279) stellte sie 1849 durch Elektrolyse aus der Essigsäure und Valeriansäure dar. Später (1849) erhielt Frankland (Ann. 71, 213) das Methyl durch Erhitzen des Jodmethyls mit Zink in zugeschmolzenen Röhren. — Das Methyl ist ein farbloses, geruchloses Gas, das sich nicht bei —16° condensirt und mit wenig leuchtender Flamme brennt. 1 Vol Wasser absorbirt bei 0°: 0,0871; bei 10°: 0,0599; bei 20°: 0,0447 Vol. des Gases; Alkohol absorbirt ungefähr sein gleiches Volumen. — Wird 1 Vol. Methyl mit 2 Vol. Chlor im zerstreuten Lichte in Berührung gebracht, so bilden sich 2 Vol. Salzsäure und 2 Vol. eines Gases von der Zusammensetzung $C_2H_4Cl_2$.

Aethyl, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}$. Von Frankland 1849 entdeckt. (Ann. 71, 171.) — In hermetisch verschlossenen Röhren wird Jodäthyl mit Zink auf 150° erhitzt, die Spitze nach beendigter Einwirkung abgebrochen, das erste Gas (Aethylwasserstoff und Elayl) ausströmen gelassen und erst dann über Quecksilber aufgesammelt, wenn die Gasentwickelung ruhiger geworden ist.

Das Aethyl ist farblos, riecht schwach ätherartig und wird bei +3° unter einem Drucke von $2\frac{1}{2}$ Atmosphären zu einer farblosen,

leicht beweglichen Flüssigkeit condensirt. 1 Vol. Wasser absorbirt bei 0°: 0,03147; bei 10°: 0,02355; bei 20°: 0,02065 Vol. des Gases; absoluter Alkohol absorbirt bei 14°,2 und 744,8 Mm. Barometerstand 18,1 Vol.; die Lösung in Alkohol wird auf Zusatz von Wasser erst milchig, dann entweicht das Gas.

Butyl, $\left.\begin{matrix} C_4H_9 \\ C_4H_9 \end{matrix}\right\}$. — Das bei der Elektrolyse des valeriansauren Kaliums auf der Oberfläche sich ablagernde Oel wird mit weingeistigem Kali gekocht, wobei sich valeriansaures Kalium abscheidet, und aus der weingeistigen Lösung mit Wasser das Butyl gefällt, das man entwässert und rectificirt. (Kolbe 1849. Ann. 69, 259.) — In einem an die Spitze des Liebig'schen Kühlapparates befestigten Kolben lässt man auf 100 Th. Jodbutyl 14 Th. Natrium einwirken, unterstützt die Einwirkung zuletzt durch Wärme, destillirt das Butyl im Oelbade ab und rectificirt über Natrium. (Wurtz 1855. Ann. 93, 112; 96, 366.)

Das Butyl ist eine farblose, ölige, schwach riechende Flüssigkeit.

Amyl, $\left.\begin{matrix} C_5H_{11} \\ C_5H_{11} \end{matrix}\right\}$. — Jodamyl wird mit Zinkamalgam mehrere Stunden auf 150° bis 160° erhitzt, der Inhalt des Rohrs nach dem Oeffnen desselben abdestillirt und das bei 155° siedende Amyl von dem zugleich entstandenen Amylen (35°) und Amylwasserstoff (30°) abdestillirt. (Frankland 1850. Ann. 74, 41.) Jodamyl wird in einem Kolben mit Natrium erwärmt, abdestillirt und über Natrium rectificirt. (Wurtz, Ann. 96, 367.)

Das Amyl ist eine farblose, durchsichtige Flüssigkeit, schwach ätherisch riechend und brennend schmeckend, die bei —30° dick und ölartig, aber nicht fest wird. — Es dreht die Polarisationsebene nach rechts.

Wird das Amyl anhaltend mit 2 Mol. Phosphorchlorid erhitzt, so entsteht ein Substitutionsproduct, $C_{10}H_{20}Cl_2$, das zwischen 215° und 220° siedet; bei gleicher Behandlung mit 4 Mol. Phosphorchlorid entsteht bei 270° siedendes $C_{10}H_{18}Cl_4$.

Caproyl, $\left.\begin{matrix} C_6H_{13} \\ C_6H_{13} \end{matrix}\right\}$. — Es wurde von Brazier und Gosleth 1850 durch Elektrolyse des önanthsauren Natriums nach der beim Butyl beschriebenen Methode gewonnen. (Ann. 75, 268.)

Das Caproyl ist farblos und riecht aromatisch; Chlor wirkt schon in zerstreutem Lichte darauf ein.

§. 112. Aethyl-Butyl, $\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_4H_9 \end{matrix}\right\}$. — Aequivalente Mengen Jodbutyl und Jodäthyl werden mit Natrium zusammengebracht und zuletzt die Einwirkung durch Wärme unterstützt. — Leicht bewegliche Flüssigkeit.

Aethyl-Amyl, $\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_5H_{11} \end{matrix}\right\}$. — Ein Gemenge von Jodamyl und Jodäthyl wird durch Natrium zerlegt. — Die Flüssigkeit dreht die Polarisationsebene nach rechts.

Methyl-Caproyl, $\left.\begin{matrix} C H_3 \\ C_6 H_{13} \end{matrix}\right\}$; Butyl-Amyl, $\left.\begin{matrix} C_4 H_9 \\ C_5 H_{11} \end{matrix}\right\}$. — Die Eigenschaften sind in der Tabelle angegeben.

Butyl-Caproyl, $\left.\begin{matrix} C_4 H_9 \\ C_6 H_{13} \end{matrix}\right\}$. — Durch Elektrolyse eines Gemisches von önanthsaurem und valeriansaurem Kalium wird es dargestellt.

Die flüssigen Kohlenwasserstoffe, welche an vielen Stellen, z. B. am caspischen und schwarzen Meere, in Persien, Frankreich, Italien u. s. w., dem Boden entquellen, scheinen wenigstens zum Theil aus diesen Kohlenwasserstoffen, $\left.\begin{matrix} C_n H_{2n+1} \\ C_n H_{2n+1} \end{matrix}\right\}$, zu bestehen.

Diese unter dem Namen Steinöl zusammengefassten Verbindungen besitzen einen eigenthümlichen Geruch und keinen constanten Siedepunkt. Das Steinöl lässt sich durch oft wiederholte fractionirte Destillationen annähernd in Producte zerlegen, deren niedrigstes bei 75° anfängt zu sieden, während die letzten Producte bei einer 300° übersteigenden Temperatur erst übergehen. In dem Sehnder (Hannover) Steinöl scheinen (Bussenius und Eisenstuck) in dem zwischen 75° und 130° siedenden Theile Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung $C_6 H_{14}$, $C_8 H_{18}$ und $C_{10} H_{22}$ vorzukommen; das specifische Gewicht der zwischen diesen Temperaturen von 5° zu 5° aufgesammelten Quantitäten steigt allmälig von 0,7138 bis 0,7444 (bei 0°), die Dampfdichte bei denselben Quantitäten von 3,226 bis 4,395. — Durch Einwirkung von Chlor werden Chlorsubstitutionsproducte gebildet, und ebenfalls bei anhaltendem Erhitzen mit Phosphorchlorid, von welchen die nach der Formel $C_n H_{2n} Cl_2$ zusammengesetzten bei Behandlung mit Natrium die Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n}$ liefern. Von Salpetersäure und einer Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure werden diese Kohlenwasserstoffe selbst bei tagelangem Erhitzen nicht oder nur wenig verändert, mit den Wasserstoffsäuren auf 100° lange erhitzt gehen sie keine Verbindungen mit denselben ein. Dagegen erhält man krystallinische Verbindungen mit Pikrinsäure, wenn diese in der Wärme in dem Steinöl gelöst wird.

Einbasische Säuren, $\left.{Ꞓ_n H_{2n-1}Θ \atop H}\right\}Θ$.

Fette Säuren.

§. 113.

	Formel und Gewicht eines Moleculs.	Schmelzpunkt.	Siedepunkt (berechnet).	Specifisches Gewicht.	Spec. Gew. des Dampfes (berechnet).	Spec. Volumen (berechnet).
Ameisensäure . .	$\left.{ꞒHΘ \atop H}\right\}Θ$ 46	+ 1°	99°	1,2227 bei 0°	1,59	42
Essigsäure . . .	$\left.{Ꞓ_2H_3Θ \atop H}\right\}Θ$ 60	+ 17°	118°	1,0801 bei 0°	2,08	64
Propionsäure . .	$\left.{Ꞓ_3H_5Θ \atop H}\right\}Θ$ 74	?	137°	1,0161 bei 0°	2,56	86
Buttersäure . . .	$\left.{Ꞓ_4H_7Θ \atop H}\right\}Θ$ 88	unter — 20°	156°	0,9886 bei 0°	3,05	108
Valeriansäure .	$\left.{Ꞓ_5H_9Θ \atop H}\right\}Θ$ 102	?	175°	0,9555 bei 0°	3,53	130
Capronsäure . .	$\left.{Ꞓ_6H_{11}Θ \atop H}\right\}Θ$ 116	+ 5°	194°	0,931 bei 15°	4,02	152
Oenanthsäure . .	$\left.{Ꞓ_7H_{13}Θ \atop H}\right\}Θ$ 130	?	213°	0,9167 bei 24°	4,50	174
Caprylsäure . . .	$\left.{Ꞓ_8H_{15}Θ \atop H}\right\}Θ$ 144	+ 14°	232°	0,99 bei 20°	4,98	196
Pelargonsäure .	$\left.{Ꞓ_9H_{17}Θ \atop H}\right\}Θ$ 158	+ 18° (?)	251°		5,47	218
Caprinsäure . .	$\left.{Ꞓ_{10}H_{19}Θ \atop H}\right\}Θ$ 172	+ 27°,2	(270°)		(5,96)	(240)
Laurinsäure . . .	$\left.{Ꞓ_{12}H_{23}Θ \atop H}\right\}Θ$ 200	+ 43°,6	(308°)	0,883 bei 20°	(6,93)	(262)
Myristinsäure . .	$\left.{Ꞓ_{14}H_{27}Θ \atop H}\right\}Θ$ 228	+ 53°,8	(346°)		(7,89)	(284)
Palmitinsäure . .	$\left.{Ꞓ_{16}H_{31}Θ \atop H}\right\}Θ$ 256	+ 62°				
Margarinsäure .	$\left.{Ꞓ_{17}H_{33}Θ \atop H}\right\}Θ$ 270	+ 59°,9 (?)				
Stearinsäure . .	$\left.{Ꞓ_{18}H_{35}Θ \atop H}\right\}Θ$ 284	+ 69,2				
Arachinsäure . .	$\left.{Ꞓ_{20}H_{39}Θ \atop H}\right\}Θ$ 312	+ 75°				
Cerotinsäure . .	$\left.{Ꞓ_{27}H_{53}Θ \atop H}\right\}Θ$ 410	+ 78				
Melissinsäure . .	$\left.{Ꞓ_{30}H_{59}Θ \atop H}\right\}Θ$ 452	+ 88°				

Die Siedepunkte sind nach der Annahme berechnet, dass der Zusammensetzungsdifferenz $ꞒH_2$ die Siedepunktsdifferenz 19° entspricht;

die beobachteten Siedepunkte (Pelargonsäure ist die letzte Säure, bei welcher der Siedepunkt experimental bestimmt ist) weichen wenig von den berechneten ab. Die Säuren mit mehr als 10 At. Є lassen sich nur in geringen Mengen unzersetzt verflüchtigen. In Wasser sind sie um so löslicher, je geringer ihr Kohlenstoffgehalt ist: Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure lösen sich in jedem Verhältniss in Wasser, die beiden letzten werden aber durch Chlorcalcium aus der Lösung abgeschieden; Valeriansäure bedarf schon 30 Th. Wasser, Capronsäure 96 Th. Wasser zur Lösung, und die noch kohlenstoffreicheren Säuren sind so gut wie unlöslich darin.

Nach den Metamorphosen der fetten Säuren bei Bildung der Salze, zusammengesetzten Aether, Anhydride, Chlorüre und Amide nehmen wir darin das einatomige Radical $\text{Є}_n H_{2n-1} \Theta$ an, z. B.:

$$\text{Є}_2 H_3 \Theta.$$
Acetyl.

Aus vielen Bildungen und Zersetzungen können wir eine weitere Zerlegung des Radicals vornehmen: Aus der von Wanklyn beobachteten Bildung der Propionsäure aus Kohlensäure und Natriumäthylat (Ann. 107, 125) folgt die rationelle Formel:

$$\left.\begin{array}{r} \left.\begin{array}{r}\text{Є}_2 H_5\\ \text{Є}\overset{\prime\prime}{\Theta}\end{array}\right\} \\ H \end{array}\right\} \Theta \qquad \left.\begin{array}{r} \left.\begin{array}{r}H\\ H\end{array}\right\} \\ \left.\begin{array}{r}H\\ H\end{array}\right\} \end{array}\right. \Theta;$$
Propionsäure. Typus.

$$\left.\begin{array}{r}\text{Є}_2 H_5\\ Na\end{array}\right\} + \text{Є}\Theta_2 = \left.\begin{array}{r} \left.\begin{array}{r}\text{Є}_2 H_5\\ \text{Є}\overset{\prime\prime}{\Theta}\end{array}\right\} \\ H \end{array}\right\} \Theta.$$
Natrium-äthylat. Propion-säure.

Die Bildung der fetten Säuren beim Kochen der Nitrile mit Alkalien führt zu derselben Formel:

$$\left.\begin{array}{r}\text{Є}_2 H_5\\ \text{Є}N\end{array}\right\} + 2 H_2 \Theta = \left.\begin{array}{r} \left.\begin{array}{r}\text{Є}_2 H_5\\ \text{Є}\overset{\prime\prime}{\Theta}\end{array}\right\} \\ H \end{array}\right\} \Theta + NH_3;$$
Cyan-äthyl. Propion-säure.

$$\left.\begin{array}{r}H\\ \text{Є}N\end{array}\right\} + 2 H_2 \Theta = \left.\begin{array}{r} \left.\begin{array}{r}H\\ \text{Є}\overset{\prime\prime}{\Theta}\end{array}\right\} \\ H \end{array}\right\} \Theta + NH_3.$$
Cyanwas-serstoff. Ameisen-säure.

Vergleicht man die Zusammensetzung der Ameisensäure mit der der Propionsäure, so findet sich in der letztern 1 At. Aethyl da, wo sich in der Ameisensäure 1 At. Wasserstoff befindet, man sagt daher auch

von der Propionsäure, dass sie Aethyl-Ameisensäure ist, und bezeichnet dieses Verhältniss mit der Formel:

$$\left.\begin{matrix} C(C_2H_5)O \\ H \end{matrix}\right\} O.$$

Aethyl-Ameisensäure.

Die meisten Zersetzungen der fetten Säuren sind aus der Formel $\left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} C_n H_{2n+1} \\ C''O \end{matrix}\right\} \\ H \end{matrix}\right\} O$ leicht abzuleiten.

Viele der fetten Säuren finden sich im Thier- oder Pflanzenreich, entweder isolirt oder in Verbindungen, z. B. Ameisensäure in den Ameisen; Buttersäure, Valeriansäure, Laurinsäure, Palmitinsäure u. s. w. als Glycerinäther (Glyceride) in den Fetten. Auffallend ist, dass in den Fetten, ausgenommen die Valeriansäure, nur Säuren gefunden sind, deren Kohlenstoffatome eine paare Zahl ausdrückt.

Mehrere Methoden zur Darstellung der fetten Säuren sind von allgemeiner Anwendbarkeit.

Jede Säure lässt sich aus zwei Alkoholen, $\left.\begin{matrix} C_n H_{2n+1} \\ H \end{matrix}\right\} O$, darstellen; aus dem mit gleichem Kohlenstoffgehalt durch Oxydation, z. B.:

$$\underset{\text{Weingeist.}}{\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O} + O_2 = \underset{\text{Essigsäure.}}{\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\} O} + H_2O;$$

Man lässt den Alkohol auf schmelzendes Natronhydrat tropfen oder kocht ihn mit chromsaurem Kalium oder Braunstein und Schwefelsäure.

Oder aus dem Alkohol, welcher 1 At. C weniger enthält, indem man dessen Cyanür mit Alkalien kocht. (Dumas, Malaguti und Leblanc, Ann. 64, 332. Frankland und Kolbe, Ann. 65, 288.) (Siehe oben.)

Die Säuren der Reihe $\left.\begin{matrix} C_n H_{2n-3} O \\ H \end{matrix}\right\} O$ (Acrylsäure, Oelsäure u. s. w.) zerlegen sich mit schmelzendem Kalihydrat in Essigsäure und eine andere fette Säure:

$$\underset{\substack{\text{Acrylsaures} \\ \text{Kalium.}}}{\left.\begin{matrix} C_3H_3O \\ H \end{matrix}\right\} O} + 2 \left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O = \underset{\substack{\text{Essigsaures} \\ \text{Kalium.}}}{\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ K \end{matrix}\right\} O} + \underset{\substack{\text{Ameisen-} \\ \text{saures Kalium.}}}{\left.\begin{matrix} CHO \\ K \end{matrix}\right\} O} + 2\ H.$$

Die Proteinverbindungen — Eiweiss, Käse — liefern bei Behandlung mit oxydirenden Substanzen die niedrigsten Glieder der Fettsäurereihe. (Guckelberger, Ann. 64, 39.) Die kohlenstoffreicheren Glieder der Fettsäurereihe verwandeln sich in die niederen Glieder beim Kochen mit Salpetersäure.

Zur Abscheidung der fetten Säuren aus den Fetten werden letztere mit Kalilauge gekocht (verseift), worauf man die Lösung mit Säure vermischt und destillirt, wenn die fette Säure zu den leichter flüchtigen gehört, oder die abgeschiedene feste Fettsäure von der angesäuerten Lö-

sung abhebt und umkrystallisirt. Die Zersetzung der Glyceride mit Alkalien geschieht nach folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}(C_{16}H_{33}O)_3\\ C_3H_5\end{matrix}\right\}O_3 + 3\left.\begin{matrix}K\\ H\end{matrix}\right\}O = 3\left.\begin{matrix}C_{16}H_{33}O\\ K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_3H_5\\ H_3\end{matrix}\right\}O_3.$$

Palmitin. Palmitinsaures Kalium. Glycerin.

Die Salze der fetten Säuren werden durch den galvanischen Strom zerlegt in Kohlensäure, Wasserstoff und ein sogenanntes Alkoholradical (Kolbe, Ann. 69, 257):

$$2\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}CH_3\\ CO\end{matrix}\right\}\\ K\end{matrix}\right\}O + H_2O = \left.\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}\right\} + CO_2 + CK_2O_3 + 2H.$$

Essigsaures Kalium. Methyl.

Bei der trocknen Destillation liefern viele Salze (Calciumsalze z. B.) der fetten Säuren Aldehyde, Acetone und Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}. Die Hauptzersetzung scheint die durch folgende Gleichung ausgedrückte zu sein:

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}CH_3\\ CO\end{matrix}\right\}\\ K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}CH_3\\ CO\end{matrix}\right\}\\ K\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}CH_3\\ CO\end{matrix}\right\}\\ CH_3\end{matrix}\right\} + CK_2O_3.$$

Essigsaures Kalium. Aceton.

Es treten aber noch andere Producte auf, bei der Destillation des buttersauren Calciums z. B.: C_4H_8O (Butyral), $C_5H_{10}O$, $C_6H_{12}O$, $C_7H_{14}O$ (Butyron), $C_8H_{16}O$, $C_9H_{18}O$, $C_{10}H_{20}O$, $C_{11}H_{22}O$. (Friedel, Ann. 108, 122. Limpricht, Ann. 108, 183.)

Wird ein fettsaures Salz mit einem ameisensauren gemengt und destillirt, so entsteht vorzugsweise ein Aldehyd (Piria, Ann. 100, 104. Limpricht, Ann. 97, 368):

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}CH_3\\ CO\end{matrix}\right\}\\ K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\ CO\end{matrix}\right\}\\ K\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}CH_3\\ CO\end{matrix}\right\}\\ H\end{matrix}\right\} + CK_2O_3.$$

Essigsaures Kalium. Ameisensaures Kalium. Acetaldehyd.

Chlor und Brom bilden mit den fetten Säuren Substitutionsproducte, von welchen die mit 1 At. Cl (oder Br) auch als Derivate der zweibasischen Säuren, $C_nH_{2n}O_3$, angesehen werden können. Die Chlorpropionsäure, $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_2H_4Cl\\ C''O\end{matrix}\right\}\\ H\end{matrix}\right\}O$, z. B. ist zugleich die vom Typus $\left.\begin{matrix}H\\ H\\ H\\ H\\ H\\ Cl\end{matrix}\right\}O$ sich ableitende Verbindung der Milchsäure:

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\ C_2''H_4\end{matrix}\right\}\\ \left.\begin{matrix}C''O\\ Cl\end{matrix}\right\}\end{matrix}\right\}O.$$

Schwefelsäureanhydrid bildet mit vielen Sulfosäuren:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3'O\\H\end{matrix}\right\}O + S''O_2, O = \left.\begin{matrix}H\\S''O_2\\C_2''H_2O\end{matrix}\right\}O.\ \left.\begin{matrix}\\H\end{matrix}\right\}O$$

Essigsäure. Schwefelsäureanhydrid. Sulfoessigsäure.

Durch Einwirkung des Schwefelphosphors wird in den fetten Säuren Sauerstoff durch Schwefel ersetzt (Kekulé, Ann. 90, 309):

$$5\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O + P_2S_5 = 5\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}S + P_2O_5.$$

Essigsäure. Thiacetylsäure.

Phosphorchlorid, Phosphorchlorür und Phosphoroxychlorid erzeugen aus den Säuren oder ihren Salzen Chlorüre oder Anhydride. (§. 46.)

Die fetten Säuren mit den Alkoholen für sich oder unter Zusatz von Schwefelsäure erhitzt bilden zusammengesetzte Aether. (§. 33, 5.)

Von den Salzen der fetten Säuren sind die der Alkalimetalle alle löslich in Wasser. Die der festen Fettsäuren (Seifen) bilden mit wenig Wasser eine schäumende Lösung, die durch Vermischen mit vielem Wasser ein an Säure reicheres Salz abscheidet, während ein an Alkali reicheres in Lösung bleibt; in Alkohol sind sie ohne Zersetzung löslich. Andere Alkaliumsalze, z. B. Kochsalz, scheiden viele Seifen aus ihren wässrigen Lösungen ab. — Zur Darstellung dieser Salze wird die feste Fettsäure in Weingeist gelöst, eine Lösung von kohlensaurem Alkali zugemischt und im Wasserbade zur Trockne gebracht; den Rückstand zieht man mit kochendem absolutem Alkohol aus, setzt wenig Wasser hinzu, presst die beim Erkalten gallertartig erstarrende Masse aus und trocknet sie. — Die Salze der alkalischen Erdmetalle und eigentlichen Metalle werden im Allgemeinen um so schwerer löslich in Wasser, je grösser der Kohlenstoffgehalt der Säure ist. Die festen Fettsäuren in weingeistiger, oder ihre Alkaliumsalze in wässriger Lösung geben daher mit den Salzen jener Metalle Niederschläge; z. B. palmitinsaures Barium, stearinsaures Blei u. s. w. werden durch Fällung einer Lösung von palmitinsaurem oder stearinsaurem Natrium mit essigsaurem Barium oder Bleizucker dargestellt.

Eine häufig im Laboratorium vorkommende Operation ist die Trennung mehrerer Säuren dieser Reihe von einander. Bei den flüssigen, flüchtigen Säuren kann der Zweck durch sehr oft wiederholte fractionirte Destillationen mit eingesenktem Thermometer und bei den festen durch Krystallisationen annähernd erreicht werden. In kürzerer Zeit und weit schärfer gelingt die Trennung bei den leichter flüchtigen Säuren durch theilweise Sättigung des Gemisches mit einer Base und Abdestilliren des nicht gebundenen Theils, bei den festen Säuren durch partielle Fällung der gelösten Säuren mit einem Salz der alkalischen Erden oder des Bleies.

Liebig (Ann. 71, 355. 1849) beschreibt die Trennung der Valeriansäure von Buttersäure wie folgt: Man neutralisirt nur einen Theil des Gemisches mit Kali, fügt den andern hinzu und destillirt; war genug Kali zur Sättigung der ganzen Menge Valeriansäure zugesetzt, so geht nur Buttersäure über, war nicht genug zugesetzt, so muss dieselbe Operation mit dem Destillat wiederholt werden. Der bei der Destillation bleibende Salzrückstand enthält beide Säuren, wenn mehr Alkali angewandt wurde, als zur Sättigung der Valeriansäure erforderlich war; man zerlegt ihn dann durch Destillation mit Schwefelsäure und nimmt mit dem Destillate noch einmal dieselbe Operation vor u. s. w. — Bei einem Gemenge von Essigsäure mit Buttersäure oder Valeriansäure wird die Essigsäure zuerst vom zugesetzten Alkali gebunden.

Die Methode der partiellen Fällung ist von Heintz (Pogg. Ann. 84, 221. 1851) zuerst zur Trennung der festen Fettsäuren benutzt. Sollen z. B. Stearinsäure und Palmitinsäure — das Gemenge, welches früher Margarinsäure genannt wurde — geschieden werden, so setzt man zur heissen weingeistigen Lösung $^1/_7$ von der Menge essigsauren Magnesiums, welche zur vollständigen Fällung beider Säuren erforderlich wäre; im Niederschlage ist die Stearinsäure, welche das unlöslichste Salz mit dem Magnesium bildet, in vorwiegender Menge enthalten. Wird das Filtrat wieder mit einer zur vollständigen Fällung lange nicht ausreichenden Menge essigsauren Magnesiums versetzt, so entsteht ein Palmitinsäure enthaltender Niederschlag; in der dritten auf gleiche Weise ausgeführten Fällung wird noch mehr Palmitinsäure sein u. s. w. — Die Niederschläge werden mit Säuren zerlegt und die ausgeschiedenen fetten Säuren jedes einzelnen Niederschlages wieder derselben Behandlung unterworfen, wenn sie sich bei der Prüfung als gemengte Substanzen zu erkennen geben sollten. — Statt der Lösung der freien Säure kann auch die Lösung des Natriumsalzes in Weingeist der partiellen Fällung unterworfen werden.

Zur Erkennung der festen Fettsäuren und Prüfung auf ihre Reinheit bestimmt man ihren Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt. Man bringt zu dem Ende eine geringe Menge der Säure in ein dünnwandiges Röhrchen, das man zugleich mit einem Thermometer in ein mit Wasser oder Oel gefülltes Becherglas taucht; dieses wird langsam erwärmt und die Temperatur, bei welcher das Schmelzen, sowie die, bei welcher das Erstarren eintritt, beobachtet.

Bei ganz reinen Säuren liegen Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt bei den oben in der Tabelle angegebenen Temperaturgraden, ist aber eine andere Säure beigemengt, auch nur so wenig, dass die Elementaranalyse selbst diese Verunreinigung nicht mit Sicherheit anzeigen würde, so fallen Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt nicht mehr zusammen. Heintz hat die Schmelzpunkte und Erstarrungspunkte für Gemenge der Säuren in verschiedenen Verhältnissen in Tabellen zusammengestellt.

Stearinsäure.	Palmitinsäure.	Schmelzpunkt.	Erstarrungspunkt.
100 Th.	0 Th.	69°,2	
60 „	40 „	60°,3	56°,5
30 „	70 „	55°,1	54°
10 „	90 „	60°,1	54°,5
0 „	100 „	62°	

Die niedrigsten Schmelzpunkte, welche man bei Gemischen beobachtet hat, sind folgende:

30 Th. Palmitinsäure (62°) und 70 Th. Myristinsäure (53°,8) schmelzen bei 46°,2;
20 „ „ „ „ 80 „ Laurinsäure (43°,6) „ „ 37°,1;
20 „ Stearinsäure (69°,2) „ 80 „ Myristinsäure (53°,8) „ „ 47°,8;
20 „ „ „ „ 80 „ Laurinsäure (43°,6) „ „ 38°,5;
30 „ Myristinsäure (53°,8) „ 70 „ „ „ „ „ 35°,1.

§. 114. Ameisensäure, $\left.\begin{matrix}H\\ CO\\ H\end{matrix}\right\} O$. Sie wurde in den Ameisen entdeckt (von Samuel Fischer 1670) und verdankt diesem Vorkommen ihren Namen; wahrscheinlich findet sie sich noch in einigen anderen Insecten (Processionsraupe) und im Pflanzenreich, z. B. in den Kiefernadeln ist ihr Vorkommen mit Sicherheit nachgewiesen. — Künstlich bildet sie sich bei der Oxydation sehr vieler Substanzen — Proteinstoffe, Stärke, Zucker, Weinsäure u. s. w. — mit Braunstein oder chromsaurem Kalium und Schwefelsäure; ferner bei der Oxydation des Holzgeistes, bei Behandlung ihres Nitrils, der Blausäure, mit Alkalien oder Säuren (§. 113), bei Zersetzung des Chloroforms, Bromoforms oder Jodoforms mit Alkalien, bei trockner Destillation der mit Sand gemengten Oxalsäure (Gay-Lussac, Ann. 1, 20) oder beim Erhitzen der Oxalsäure mit Glycerin oder Mannit auf 110° (Berthelot, Ann. 98, 139):

$$\underset{\text{Oxalsäure.}}{C_2H_2O_4} = \underset{\text{Ameisensäure.}}{CH_2O_2} + \underset{\text{Kohlensäure.}}{CO_2};$$

bei 70stündigem Erhitzen des Kohlenoxyds mit Kalihydrat auf 100° (Berthelot, Ann. 97, 125):

$$CO + \left.\begin{matrix}H\\ K\end{matrix}\right\} O = \underset{\text{Ameisensaures Kalium.}}{\left.\begin{matrix}H\\ CO\\ K\end{matrix}\right\} O};$$

u. s. w.

Früher stellte man die Ameisensäure gewöhnlich durch Oxydation der Stärke oder des Zuckers dar. Man erhitzte in einem geräumigen Gefäss eine Mischung von 10 Th. Stärke, 37 Th. Braunstein, 30 Th. Schwefelsäure und 30 Th. Wasser, sättigte das Destillat in der Siedhitze mit kohlensaurem Blei und schied aus den beim Erkalten sich absetzenden Krystallen von ameisensaurem Blei die Ameisensäure ab. (Liebig, Ann. 17, 69.) — Vortheilhafter ist die von Berthelot (l. c.) angegebene Bereitungsmethode: Gleiche Gewichtstheile krystallisirter Oxalsäure und Glycerin werden mit $^1/_{10}$ Gewichtstheil Wasser so lange in einer Retorte auf etwa 110° erhitzt — welche Temperatur durch Einlegen der Retorte in eine gesättigte Lösung von salpetersaurem Natrium leicht constant erhalten wird —, als noch Kohlensäureentwickelung bemerkbar ist; man vermischt den Retorteninhalt mit Wasser und destillirt ab, was so oft wiederholt wird, bis das

Destillat kaum noch Ameisensäure enthält. Das zurückbleibende Glycerin wird wieder mit Oxalsäure gemengt, erhitzt u. s. f.; es kann also dasselbe Glycerin zur Darstellung beliebiger Mengen Ameisensäure dienen.

Wasserfreie Ameisensäure gewinnt man aus dem getrockneten ameisensauren Blei. Das Salz wird gepulvert, in eine mit Vorlage versehene tubulirte Retorte gebracht und durch den Tubulus trocknes Schwefelwasserstoffgas geleitet; man legt die Retorte in ein Wasserbad, um die Ameisensäure abzudestilliren, und rectificirt sie über etwas ameisensaurem Blei, wenn sie Schwefelwasserstoff gelöst enthalten sollte.

Wird die Retorte mit dem ameisensauren Blei während des Ueberleitens des Schwefelwasserstoffs über freiem Feuer auf 200° bis 300° erhitzt, so entsteht zugleich ein in weissen Nadeln krystallisirender, knoblauchartig riechender Körper, der die übergehende Ameisensäure verunreinigt. Bei Rectification der Ameisensäure aus dem Wasserbade bleibt der grösste Theil in der Retorte, vollständig lässt er sich aber nicht dadurch aus der Ameisensäure entfernen. Wahrscheinlich ist die Substanz Ameisensäure, in welcher Ɵ durch Ꞩ ersetzt ist ($ЄH_2ƟꞨ$, Thioformylsäure). (Limpricht, Ann. 97, 361.)

Die Ameisensäure ist eine wasserhelle, stechend sauer riechende und rein sauer schmeckende Flüssigkeit, die auf die Haut gebracht eine Brandblase hervorbringt; sie mischt sich mit Wasser in allen Verhältnissen und ihre beim Sieden sich entwickelnden Dämpfe lassen sich entzünden.

Von concentrirter Schwefelsäure wird die Ameisensäure in Kohlenoxyd und Wasser zerlegt, oxydirende Substanzen verwandeln sie in Kohlensäure und Wasser; erwärmt man sie z. B. mit Quecksilberoxyd oder salpetersaurem Silber, so scheiden sich die Metalle regulinisch ab, welches als Reaction zur Erkennung der Ameisensäure benutzt wird. Ameisensaures Kalium bildet bei gelindem Erhitzen mit überschüssigem Kalihydrat Oxaläure:

$$2\,ЄH_2Ɵ_2 = Є_2H_2Ɵ_4 + 2H.$$

Ameisensäure. Oxalsäure.

Die ameisensauren Salze sind alle löslich in Wasser und verhalten sich gegen die Lösungen der edlen Metalle und gegen Schwefelsäure wie die freie Säure; Eisenoxydlösung färben sie roth. Saure Salze der Ameisensäure, z. B. $ЄHKƟ_2$, $ЄH_2Ɵ_2$, wie sie bei der Essigsäure bekannt sind, kommen nicht vor. (Heintz, Ann. 100, 371.)

Ameisensaures Ammonium, $ЄH(NH_4)Ɵ_2$, krystallisirt in federförmig vereinigten Säulen; beim Erhitzen in einer Retorte auf 180° zerlegt es sich in Blausäure und Wasser (Pelouze, Ann. 2, 87):

$$ЄH(NH_4)Ɵ_2 = ЄNH + 2H_2Ɵ.$$

Ameisensaures Ammonium. Blausäure.

Ameisensaures Barium, $ЄHBaƟ_2$, schiesst in durchsichtigen Säulen an, die sich in 4 Th. kalten Wassers lösen. Bei trockner Destillation wird daraus empyreumatische Flüssigkeit, Wasser, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasserstoff, Sumpfgas, Elayl, Propylen und vielleicht Butylen und Amylen erhalten. (Berthelot, Ann. 108, 188.)

Ameisensaures Blei, $ЄHPbƟ_2$, bildet in kaltem Wasser schwer lösliche lange Nadeln; man benutzt diese Schwerlöslichkeit zur Trennung der Ameisensäure von Essigsäure.

Ameisensaures Silber, $CHAgO_2$, scheidet sich sogleich in weissen Krystallen ab, wenn man concentrirte Lösungen von ameisensaurem Kalium und salpetersaurem Silber mischt; beim Erwärmen zersetzt sich das Salz in Silber, Ameisensäure und Kohlensäure.

Das Anhydrid, Chlorür und Amid der Ameisensäure hat man noch nicht dargestellt. Alle Versuche, die beiden ersten Verbindungen zu erhalten, scheiterten an der Neigung der Ameisensäure sich in Kohlenoxyd und Wasser zu zerlegen. Bringt man den Ameisensäureäther mit Ammoniak zusammen, so entsteht nicht das Amid der Ameisensäure, sondern ameisensaures Ammonium; ein Anilid, $\left.\begin{matrix} CHO \\ C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$, entsteht beim Erhitzen des oxalsauren Anilins. (Vergl. Anilin.)

§. 115. Essigsäure, $\left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} CH_3 \\ CO \end{matrix}\right\} \\ H \end{matrix}\right\} O$. — Die verdünnte Essigsäure — der Essig — ist die am längsten bekannte Säure; auch im concentrirten Zustande, wie sie durch Destillation des Grünspans gewonnen wird, wurde sie schon von den Alchemisten angewandt. Von allen Säuren der Fettsäurereihe lässt sie sich am leichtesten erhalten, weshalb sie auch genauer als die übrigen untersucht worden ist.

Die Essigsäure findet sich im Thier- und Pflanzenreich, aber nicht häufig und immer nur in geringer Menge; bei der Verwesung oder Oxydation oder trocknen Destillation liefern dagegen sehr viele organische Stoffe Essigsäure, so die Proteinstoffe, Holz, Zucker, Stärke, Weinsäure, Citronensäure, Weingeist u. s. w. — Die Säuren $\left.\begin{matrix} C_nH_{2n-3}O \\ H \end{matrix}\right\} O$ liefern alle beim Schmelzen mit Kalihydrat Essigsäure, bei derselben Behandlung entsteht aus Aepfelsäure, Weinsäure und Citronensäure die Essigsäure (zugleich mit Oxalsäure). Cyanmethyl zerlegt sich beim Kochen mit Alkalien und Säuren in Essigsäure und Ammoniak. — Natriummethylat liefert mit Kohlensäure essigsaures Natrium. (Wanklyn, Ann. 111, 234.)

Zwei Methoden wendet man vorzugsweise an, die (verdünnte) Essigsäure im Grossen darzustellen: Man unterwirft Holz der trocknen Destillation oder verdünnten Weingeist einer eigenthümlichen Gährung, der Essiggährung.

Man verkohlt Holz in eisernen Gefässen und condensirt die sich entbindenden Dämpfe in Vorlagen; das Destillat wird noch einmal rectificirt, wobei man die schwerer flüchtigen theerartigen Producte zurücklässt, dann mit Kalk neutralisirt und mit Glaubersalz der Kalk wieder aus der Lösung ausgefällt; die vom Gyps getrennte Lösung des essigsauren Natriums wird zur Trockne verdampft und der Rückstand auf etwa 250° erhitzt, bei welcher Temperatur die meisten brenzlichen Producte zerstört werden, das essigsaure Natrium aber noch keine Zersetzung erleidet; aus dem essigsauren Natrium endlich wird durch Destillation mit Schwefelsäure die Essigsäure gewonnen.

Völckel (Ann. 82, 49; 86, 67) hat das Verfahren zur Gewinnung reiner (verdünnter) Essigsäure aus den Destillationsproducten des Holzes bedeutend vereinfacht: Er übersättigt den rohen Holzessig sogleich mit Kalk, filtrirt, dampft das Filtrat bis auf die Hälfte ein und setzt Salzsäure bis zur deutlich sauren Re-

action hinzu; es scheiden sich harzartige Producte ab, nach deren Entfernung man die Flüssigkeit zur Trockne verdunstet, das essigsaure Calcium dann gelinde röstet und zuletzt mit so viel Salzsäure, als gerade zur Zersetzung hinreicht, aus einer kupfernen Blase destillirt. Der gewonnene Essig ist schon sehr rein; nach einmaliger Rectification über wenig chromsaurem Kalium wird er nicht mehr von Silberlösung gefällt und nicht beim Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure geschwärzt.

Aus verdünntem Weingeist entsteht Essigsäure, wenn er bei 25° bis 35° mit der Luft und gewissen stickstoffhaltigen Substanzen — Fermenten — in Berührung ist. Das Ferment, die Essigmutter, gleicht unter dem Mikroskop der Weinhefe. (Thomson, Ann. 83, 89.)

Man füllt Fässer zu drei Viertel mit der weingeisthaltigen Flüssigkeit, z. B. Bier, Wein, und lässt sie mit offenem Spunte in einem auf angegebene Temperatur erwärmten Raume lagern. Die Essigbildung ist erst nach einigen Monaten vollendet, weil der Sauerstoff der Luft nur langsam hinzutreten kann. Je mehr Oberfläche der Luft dargeboten wird, desto rascher wird natürlich die Essigbildung vor sich gehen und die sogenannte Schnellessigfabrikation ist hierauf gegründet.

Die Bildung des Essigs geschieht bei dieser Fabrikation in grossen aufrecht stehenden Fässern, den sogenannten Essigbildern, welche oben mit einem siebförmig durchlöcherten Deckel bedeckt und unten und oben an der Peripherie mit Löchern versehen sind, so dass fortwährend ein Luftstrom das Fass durchstreichen kann. Man füllt das Fass mit Hobelspänen, die vorher mit Essig getränkt sind, und lässt durch den obern siebförmigen Boden fortwährend die auf 30° erwärmte weingeistige Flüssigkeit einfliessen; indem diese von den Hobelspänen dem Luftstrom entgegen abtropft, findet eine so rasche Oxydation des Alkohols zu Essigsäure Statt, dass ohne besondere Heizung des äussern Raumes die Temperatur in den Fässern sich hoch genug erhält; der unten vom Fass ablaufende Essig muss noch ein oder zwei Mal denselben Weg zurücklegen, ehe aller Weingeist in Essigsäure verwandelt ist.

Der durch Gährung bereitete Essig enthält $2\frac{1}{2}$ bis 8 Proc. Essigsäure, ferner noch Weingeist und stickstoffhaltige Substanzen, die ihn als Ferment zur Darstellung neuer Mengen Essig tauglich machen. Von den nicht flüchtigen Substanzen befreit man ihn durch Destillation, man gewinnt hierbei jedoch einen etwas schwächern Essig, da wegen des höhern Siedepunkts der Essigsäure ein sehr concentrirter Essig im Rückstande bleibt, woraus er sich nicht ohne Zersetzung der Verunreinigungen abdestilliren lässt.

Die reine wasserfreie Essigsäure (Eisessig) wird aus einem essigsauren Salze abgeschieden. Man destillirt essigsaures Kupfer für sich, oder erhitzt bei 200° getrocknetes essigsaures Kalium in einer Retorte auf 300°, oder zerlegt Bleizucker durch Destillation mit concentrirter Schwefelsäure; die folgende Methode ist der andern vorzuziehen: 5 Gewichtstheile trocknes essigsaures Natrium übergiesst man in einer tubulirten Retorte allmälig mit 6 Gewichtstheilen concentrirter Schwefelsäure und destillirt mit gut gekühlter Vorlage; sollte das Destillat mit schwefliger Säure verunreinigt sein, so lässt man es in einem verschlossenen Gefäss mit etwas fein gepulvertem Braunstein stehen und rectificirt die abgegossene Flüssigkeit über etwas essigsaurem Natrium.

Vollkommen reine Essigsäure ist farblos, riecht und schmeckt stechend sauer, erzeugt auf der Haut eine Blase und mischt sich mit Weingeist, Wasser und Chlorcalciumlösung in allen Verhältnissen; bei + 17° krystallisirt sie in grossen Blättern.

Den Gehalt einer verdünnten Essigsäure an wasserfreier Säure muss man acidimetrisch bestimmen, da er aus dem specifischen Gewicht nicht abgeleitet werden kann. Die Essigsäure zeigt nämlich das aus unten stehender Tabelle ersichtliche Verhalten, beim Mischen mit Wasser Anfangs specifisch schwerer und erst von einer gewissen Verdünnung an bei weiterem Wasserzusatz specifisch leichter zu werden.

Gehalt an Essigsäure in 100 Th.	Spec. Gew.
100	1,0635
95	1,070
90	1,0730
80	1,0735
70	1,070
60	1,067
54	1,063
50	1,060
30	1,040
10	1,015

Die Essigsäure ist brennbar. Ihre Dämpfe, durch ein glühendes Rohr geleitet, zersetzen sich in Kohle, Naphtalin, Benzol, Phenylalkohol, Aceton u. s. w. (Berthelot, Ann. 81, 114.) Werden essigsaure Salze der Destillation unterworfen, so liefern sie entweder Essigsäure (essigsaures Kupfer), oder Aceton (essigsaure Alkalien), oder ein Gemenge von Essigsäure und Aceton; mit Kalihydrat geschmolzen, entweicht Sumpfgas; bei Zersetzung der Lösung mittelst des galvanischen Stroms tritt Methyl auf. (§. 111.)

Die Essigsäure kann in ihren Salzen an folgenden Reactionen erkannt werden: Mit Schwefelsäure erhitzt, liefern sie Essigsäure; mit Schwefelsäure und Weingeist erhitzt, angenehm riechenden Essigäther; Lösungen der Eisenoxydsalze färben sie roth; in nicht zu verdünnter Silberlösung bringen sie einen Niederschlag von essigsaurem Silber hervor; mit Kalihydrat und arseniger Säure erhitzt, liefern sie heftig und widerlich riechendes Kakodyl.

Essigsaures Ammonium, $Ȼ_2H_3(NH_4)\Theta_2$, entsteht beim Sättigen des Eisessigs mit trocknem Ammoniak und ist ein weisses Salz, das bei trockner Destillation Acetamid liefert und dessen Lösung beim Abdampfen Ammoniak verliert. Essigsaures Kalium, $Ȼ_2H_3K\Theta_2$, bildet zerfliessliche und auch in Weingeist lösliche Blättchen. Ein saures Salz, $Ȼ_2H_3K\Theta_2$, $Ȼ_2H_4\Theta_2$, eine Verbindung des neutralen mit noch einem Molecül Essigsäure, bleibt in Form zerfliesslicher Prismen, wenn das neutrale Salz mit überschüssiger Essigsäure verdunstet wird; über 200° verliert es ein Molecül Essigsäure. — Essigsaures Natrium, $Ȼ_2H_3Na\Theta_2 + 3H_2\Theta$, schiesst in grossen, in Wasser leicht löslichen Krystallen an; sie sind schmelzbar und fangen erst bei 315° an zu verkohlen. Essigsaures Kupfer, $Ȼ_2H_3Cu\Theta_2$. Ein Salz, $2(Ȼ_2H_3Cu\Theta_2) + H_2\Theta$, setzt sich in dunkelblaugrünen Säulen ab, die beim Kochen mit Wasser ein basisches Salz abscheiden. Die bei 60° gesättigte Lösung setzt an einem kühlen Orte Krystalle, $2(Ȼ_2H_3Cu\Theta_2) + 5H_2\Theta$, ab, welche bei 30° bis 35°, auch unter Wasser in Krystalle der vorigen Verbindung zerfallen. Beim Erhitzen auf 240° bis 260° liefert das trockne essigsaure Kupfer Eisessig. Das neutrale Salz ist auch unter dem Namen destillirter Grünspan bekannt.

Der gemeine Grünspan besteht zum grössten Theil aus $2(Ȼ_2H_3Cu\Theta_2)$, $Cu_2\Theta + 6H_2\Theta$ und kommt in Gestalt blauer Krystallschuppen oder Nadeln vor. Durch kaltes Wasser wird er zersetzt, die Lösung liefert dann beim freiwilligen Verdunsten blaue Efflorescenzen, $4(Ȼ_2H_3Cu\Theta_2), Cu_2\Theta + 6H_2\Theta$. —

Der gemeine Grünspan wird im Grossen dargestellt: Man lässt Weintrestern in Essiggährung übergehen und schichtet sie nach Beendigung derselben mit Kupferplatten; nach drei Wochen werden diese herausgenommen, getrocknet und während 6 bis 8 Wochen 6 bis 8 Mal in Wasser getaucht und wieder getrocknet, wobei die Grünspanschicht sehr anschwillt, die man endlich abkratzt.

Eine Verbindung des essigsauren Kupfers mit arsenigsaurem Kupfer, $Ͼ_2H_3Cu\Theta_2, 3AsCu\Theta_2$, ist das Schweinfurter Grün; in eine kochende Lösung von arseniger Säure wird ein dünnflüssiger Brei von Grünspan und Wasser geschüttet, etwas Essig hinzugefügt und einige Minuten gekocht. Der sich bildende grüne Niederschlag wird nach dem Trocknen als Malerfarbe in den Handel gebracht.

Essigsaures Blei, $2Ͼ_2H_3Pb\Theta_2 + 3H_2\Theta$. Der sogenannte Bleizucker wird fabrikmässig durch Auflösen von Bleiglätte in Essigsäure oder durch gleichzeitige Einwirkung von Essigsäure und atmosphärischer Luft auf metallisches Blei dargestellt. Er krystallisirt in grossen, süssschmeckenden Säulen, löst sich leicht in Wasser, auch in Weingeist, schmilzt bei 75° in seinem Krystallwasser, verliert dieses über 100° und wird dann trocken; erhitzt man stärker, so wird die Masse wieder flüssig, verliert $^1/_3$ der Essigsäure in Gestalt von Aceton und Kohlensäure und erstarrt dann plötzlich zu einer grauen Masse $(2Ͼ_2H_3Pb\Theta_2, PbH\Theta)$, welche in höherer Temperatur ebenfalls Aceton und Kohlensäure liefert. Aus einer Bleizuckerlösung fällt Kohlensäuregas einen grossen Theil des Metalls als kohlensaures Salz; Ammoniak bringt in der Bleizuckerlösung keinen Niederschlag hervor, tropft man aber die Salzlösung in überschüssiges Ammoniak, so wird Bleioxydhydrat gefällt.

Die Bleizuckerlösung kann noch mehr Bleioxyd lösen unter Bildung verschiedener basischer Salze. In der Heilkunde macht man Anwendung von einem Präparat, dem Bleiessig, das man durch Digestion der Bleizuckerlösung mit Bleiglätte in verschiedenen Verhältnissen erhält und das deshalb mehrere basische Salze enthalten kann. — Bleizuckerlösung mit überschüssiger Bleiglätte gekocht, liefert nur in heissem Wasser etwas lösliche Nadeln: $Ͼ_2H_3Pb\Theta_2, 3PbH\Theta, Pb_2\Theta$. Wird Bleizuckerlösung mit Ammoniak übersättigt und filtrirt, so setzen sich nach einigen Stunden glänzende Nadeln ab: $2(Ͼ_2H_3Pb\Theta_2, Pb_2\Theta) + H_2\Theta$. Der bis zum Erstarren erhitzte trockne Bleizucker löst sich leicht in Wasser und aus der zur Syrupdicke eingedampften Lösung krystallisirt $2(Ͼ_2H_3Pb\Theta_2), PbH\Theta$ in perlglänzenden Blättern.

Essigsaures Silber, $Ͼ_2H_3Ag\Theta_2$, ist ein weisser Niederschlag, den essigsaures Natrium in Silberlösung hervorbringt und der sich aus der Lösung in kochendem Wasser beim Erkalten in Nadeln absetzt.

Chloressigsäure (Glycolsäureoxychlorür), $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}ͼH_2Cl\\ ͼ\Theta\end{matrix}\right\}\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$. —

Diese freilich schon früher (von Leblanc) beobachtete, aber erst kürzlich von R. Hoffmann (Ann. 102, 1) näher untersuchte Säure entsteht bei der ersten Einwirkung des Chlors auf Essigsäure und wird aus dem gechlorten Chloracetyl (Chlorür der Glycolsäure), $\left.\begin{matrix}Ͼ_2H_2Cl\Theta\\ Cl\end{matrix}\right\}$, das aus Chloracetyl und Chlorgas sich bildet (Wurtz und Willm, Ann. 102, 96 und 109), bei Behandlung mit Wasser erhalten. — Man bringt Eisessig in eine tubulirte Retorte, die in ein Bad von Chilisalpeter gesetzt ist und deren mit einem weiten Glasrohr verlängerter Hals aufrecht gerichtet wird; den Apparat stellt man vortheilhaft in directem Sonnenlichte auf, erhitzt darauf das Salpeterbad zum Sieden und leitet anhaltend trocknes Chlor durch den Tubulus der Retorte an die Oberfläche der Flüssigkeit (bei 1 Pfd. Essigsäure 15 bis 20 Stunden, je nach der stärkern oder geringern Bestrahlung durch die Sonne). Das Product wird der Destillation unterworfen und das zwischen 185° und 187° Uebergehende als reine Chloressigsäure gesammelt. — Die Chloressigsäure

krystallisirt in rhombischen Tafeln oder Prismen, zerfliesst an der Luft, schmilzt bei 62°, siedet bei 185° bis 187°,8, besitzt ein spec. Gew. von 1,3947 bei 73° (bezogen auf Wasser von 73°), riecht beim Verdampfen erstickend und reizend und zerstört die Oberhaut. Die Salze sind auflöslich.

Das Kaliumsalz, $2(C_2H_2ClKO_2) + 3H_2O$, schiesst aus der syrupdicken Lösung in Blättchen an. Auf Zusatz von Chloressigsäure zur concentrirten Lösung erstarrt diese durch Abscheidung von Krystallschuppen des schwerlöslichen sauren Salzes, $C_2H_2ClKO_2, C_2H_3ClO_2$. Das Silbersalz, $C_2H_2ClAgO_2$, bildet kleine perlmutterglänzende Schuppen, wenn es sich aus heisser wässriger Lösung beim Erkalten abscheidet.

Erhitzt man die Salze der Chloressigsäure (das Kaliumsalz auf 110° bis 120°), oder kocht die neutralen oder mit Alkalien vermischten Lösungen, so zersetzen sie sich in Glycolsäure und ein Chlormetall. Ohne Zweifel entsteht zuerst Glycolsäureanhydrid (Glycolid), das dann durch Aufnahme von Wasser in Glycolsäure übergeht (Kekulé, Ann. 105, 286):

$$\left.\begin{matrix} C\overset{\prime}{H}_2Cl \\ C\overset{\prime\prime}{O} \\ K \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} C\overset{\prime\prime}{H}_2 \\ C\overset{\prime\prime}{O} \end{matrix}\right\} O + KCl; \quad \left.\begin{matrix} C\overset{\prime\prime}{H}_2 \\ C\overset{\prime\prime}{O} \end{matrix}\right\} O + H_2O = \begin{matrix} H \\ C\overset{\prime\prime}{H}_2 \\ C\overset{\prime\prime}{O} \\ H \end{matrix} \begin{matrix} O \\ \\ O \end{matrix}.$$

Chloressigsäure. Glycolid. Glycolid. Glycolsäure.

Beim Erhitzen mit überschüssigem Ammoniak entsteht aus der Chloressigsäure Glycocoll (Cahours, Ann. 107, 148):

$$C_2H_3ClO_2 + 2NH_3 = C_2H_5NO_2 + NH_4Cl.$$

Chloressigsäure. Glycocoll.

Bromessigsäure (Glycolsäureoxybromür), $\left.\begin{matrix} C\overset{\prime}{H}_2Br \\ C\overset{\prime\prime}{O} \\ H \end{matrix}\right\} O$. — Brom wirkt bei 100° im directen Sonnenlichte nicht auf Essigsäure ein; erhitzt man aber eine Mischung von 1 Aeq. Brom mit etwas mehr als 1 Aeq. Eisessig in starken zugeschmolzenen Röhren auf 180°, so bildet sich Bromessigsäure zugleich mit etwas Dibromessigsäure. (Perkin und Duppa, Ann. 105, 51; 108, 106; 110, 115.) — Das vollständig erkaltete Rohr wird geöffnet, der Inhalt in eine Retorte gebracht, alles unter 200° Uebergehende abdestillirt, durch den auf 130° erhitzten Rückstand zur Austreibung der Bromwasserstoffsäure Kohlensäure geleitet und nach dem Verdünnen mit 10 Th. Wasser mit kohlensaurem Blei gekocht; es scheiden sich nach einigen Stunden Krystalle von bromessigsaurem Blei ab, während dibromessigsaures Blei in Lösung bleibt. Das bromessigsaure Blei wird in Wasser vertheilt, mit Schwefelwasserstoff zerlegt und das Filtrat vom Schwefelblei concentrirt. — Die Bromessigsäure krystallisirt in zerfliesslichen, unter 100° schmelzenden Rhomboedern, siedet bei 208°, zersetzt sich beim starken Erhitzen in verschlossenen Röhren unter Bildung von Dibromessigsäure, vielleicht nach der Gleichung:

$$3C_2H_3BrO_2 = C_2H_2Br_2O_2 + 3CO + CH_4 + HBr + H_2O.$$

Die Salze der Bromessigsäure zersetzen sich zum Theil rasch. — Bromessigsaures Blei, $C_2H_2BrPbO_2$, wird aus Bleizuckerlösung durch

Bromessigsäure gefällt und aus heissem Wasser umkrystallisirt; es schiesst in Nadeln an. Bromessigsaures Silber, $\mathrm{C_2H_2BrAgO_2}$, ist ein krystallinischer Niederschlag, der sich beim Kochen mit Wasser in Bromsilber und Glycolsäure und beim Erhitzen im trocknen Zustande auf 90° explosionsartig zersetzt.

Dibromessigsäure, $\left.\begin{matrix}\mathrm{C\overset{\prime}{H}Br_2} \\ \left.\begin{matrix}\mathrm{C\overset{\prime\prime}{O}} \\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\} \mathrm{O}\end{matrix}\right\}$. — Am reichlichsten entsteht die Säure, wenn man auf siedende Bromessigsäure im Sonnenlichte Bromdämpfe einwirken lässt. — Sie ist eine farblose, geruchlose Flüssigkeit, welche bei 225° bis 230° unter Zersetzung siedet, bei + 15° nicht fest wird und das spec. Gew. 2,25 besitzt, sie ist leicht löslich in Wasser, Weingeist und Aether. (Perkin und Duppa, Ann. 110, 115.)

Dibromessigsaures Silber, $\mathrm{C_2HBr_2AgO_2}$, ist ein krystallinischer Niederschlag, der sich bei 100° in Bromglycolsäure und Bromsilber zersetzt:

$$\underset{\text{Dibromessigsaures Silber.}}{\mathrm{C_2HBr_2AgO_2}} + \mathrm{HO_2} = \underset{\text{Bromglycolsäure.}}{\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\mathrm{H} \\ \mathrm{CHBr}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} \\ \left.\begin{matrix}\mathrm{CO} \\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}\end{matrix}\right.} + \mathrm{AgBr}.$$

Jodessigsäure, $\left.\begin{matrix}\mathrm{C\overset{\prime}{H}J} \\ \left.\begin{matrix}\mathrm{C\overset{\prime\prime}{O}} \\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\} \mathrm{O}\end{matrix}\right\}$. — Mit dem dreifachen Volumen Alkohol vermischter Bromessigsäure-Aethyläther erwärmt sich auf Zusatz von feingepulvertem Jodkalium und zersetzt sich damit in Jodessigsäure-Aethyläther und Bromkalium; man filtrirt nach einigen Stunden vom abgeschiedenen Bromkalium, verdunstet das Filtrat im Wasserbade und kocht den Rückstand mit Barytwasser, bis kein Geruch nach dem Aethyläther mehr wahrnehmbar ist; der überschüssige Baryt wird mit Kohlensäure gefällt, das Filtrat im Wasserbade verdunstet und das krystallisirte Bariumsalz, $\mathrm{C_2H_2JBaO_2}$, mit Schwefelsäure zerlegt. — Die Jodessigsäure krystallisirt beim Verdunsten ihrer Lösung im Vacuum in farblosen nicht zerfliesslichen Tafeln, schmilzt bei 82°, erstarrt bei 81°,5 und zersetzt sich schon bei dieser Temperatur bedeutend. Ihre Lösung liefert beim Kochen mit Silberoxyd Jodsilber und Glycolsäure. Das Ammoniumsalz und Kaliumsalz sind leicht löslich. Das Bleisalz krystallisirt in Prismen, zersetzt sich aber schon beim Kochen seiner Lösung in Jodblei und Glycolsäure. — Der Aethyläther ist ölig und riecht noch heftiger als der Bromessigsäure-Aethyläther. (Perkin nnd Duppa, Ann. 112, 125.)

Trichloressigsäure, $\left.\begin{matrix}\mathrm{CCl_3} \\ \left.\begin{matrix}\mathrm{CO} \\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\} \mathrm{O}\end{matrix}\right\}$. — Sie wurde 1830 von Dumas entdeckt, der sie aus Essigsäure mit Chlor darstellte. (Ann. 32, 101.) Kolbe bereitete sie aus dem Chloral (Trichloraldehyd, $\mathrm{C_2HCl_3O}$) durch Oxydation mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium, oder mit rauchender Salpetersäure und durch Einwirken des Chlorgases in der Sonne auf den unter einer Wasserschicht befindlichen Chlorkohlenstoff, $\mathrm{C_2Cl_4}$. (Ann. 54, 182.) Trichloracetylchlorür ($\mathrm{C_2Cl_4O}$) liefert bei Behandlung mit Wasser dieselbe Säure. (Malaguti, J. f. prakt. Ch. 37, 414.)

In mit trocknem Chlor (6 Liter) gefüllte Flaschen bringt man Eisessig (5,4 Gr.), verschliesst sie mit Glasstöpseln und setzt sie dem Sonnenlichte aus. Nach 24 Stunden zeigen sich die Wände der Flaschen mit Krystallen von Oxalsäure und Trichloressig bekleidet, die man in wenig Wasser löst und im Vacuum über Schwefelsäure und Kali verdunstet; es krystallisirt zuerst Oxalsäure, später Trichloressigsäure aus, und die Mutterlauge mit trockner Phosphorsäure destillirt liefert noch von derselben Säure.

Die Trichloressigsäure bildet farblose Oktaeder, die bei 46° schmelzen und bei dieser Temperatur das spec. Gew. 1,617 besitzen (das Wasser bei 15° = 1,000 genommen). Sie siedet bei 195° bis 200°, also nur um etwa 15° höher als die Chloressigsäure; in der Kälte besitzt sie kaum Geruch, beim Verdampfen riecht sie beizend und erstickend. An der Luft zerfliesst sie. — Das Kaliumsalz, $2(\text{Є}_2Cl_3K\Theta_2) + H_2\Theta$, krystallisirt in langen Nadeln. Das Silbersalz, $\text{Є}_2Cl_3Ag\Theta_2$, krystallisirt in Blättchen und Körnchen, die sich am Lichte schnell zersetzen.

Aus der Trichloressigsäure (sowie aus der Chloressigsäure) wird durch Behandlung mit Kaliumamalgam (1 Th. K auf 150 Th. Hg) in wässriger Lösung die Essigsäure regenerirt (Melsens, J. f. prakt. Ch. 26, 57); ebenso wirkt der galvanische Strom (Kolbe). Beim Kochen mit Ammoniak zerfällt die Trichloressigsäure in Kohlensäure und Chloroform:

$$\left.\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}\text{Є}Cl_3\\ \text{Є}\Theta\end{array}\right\}\\ H\end{array}\right\}\Theta = \underset{\text{Chloroform.}}{\text{Є}HCl_3} + \text{Є}\Theta_2;$$

Kalilauge bewirkt dieselbe Zersetzung, zerlegt aber das Chloroform sogleich weiter in ameisensaures Kalium und Chlorkalium.

Sulfoessigsäure, $\left.\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}H\\ S''\Theta_2\end{array}\right\}\Theta\\ \left.\begin{array}{l}\text{Є}''H_2\\ \text{Є}\Theta\end{array}\right\}\\ \left.H\right\}\Theta\end{array}\right.$. — Von Melsens wurde sie 1842 bei Einwirkung des Schwefelsäureanhydrids auf Essigsäure erhalten (Ann. 44, 97; 52, 275):

$$\underset{\text{Schwefelsäure-anhydrid.}}{S\Theta_2,\Theta} + \underset{\text{Essigsäure.}}{\left.\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}\text{Є}'H_3\\ \text{Є}''\Theta\end{array}\right\}\\ H\end{array}\right\}\Theta} = \underset{\text{Sulfoessigsäure.}}{\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}H\\ S''\Theta_2\end{array}\right\}\Theta\\ \left.\begin{array}{l}\text{Є}''H_2\\ \text{Є}''\Theta\end{array}\right\}\\ \left.H\right\}\Theta\end{array}}.$$

Von Hofmann und Buckton (Ann. 100, 129) durch Erhitzen des Acetonitrils oder Acetamids mit rauchender Schwefelsäure dargestellt:

$$\underset{\text{Acetamid.}}{\left.\begin{array}{r}\text{Є}'H_3,\text{Є}''\Theta\\ H\\ H\end{array}\right\}N} + 2\,SH_2\Theta_4 = \underset{\text{Sulfoessigsäure.}}{\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}H\\ S''\Theta_2\end{array}\right\}\Theta\\ \left.\begin{array}{l}\text{Є}''H_2\\ \text{Є}''\Theta\end{array}\right\}\\ \left.H\right\}\Theta\end{array}} + SH(NH_4)\Theta_4.$$

Mit Schwefelsäureanhydrid gesättigter Eisessig wird bis zu einem gewissen Punkte erhitzt, nach dem Verdünnen mit Wasser mit kohlensaurem Blei neutralisirt und das Filtrat zur Krystallisation verdunstet; das Bleisalz zerlegt man mit Schwefelwasserstoff. — Die Sulfoessigsäure krystallisirt in zerfliesslichen, bei 62° schmelzenden Säulen; sie bräunen sich bei 160° und zersetzen sich vollständig bei 200°. Die Sulfoessigsäure ist zweibasisch, ihre Salze scheinen alle löslich zu sein. Sulfoessigsaures Barium, $C_2H_2Ba_2SO_5 + H_2O$, besteht aus kleinen undurchsichtigen, langsam in Wasser löslichen Blättchen, die bei 260° das Krystallwasser verlieren und sich erst in noch höherer Temperatur zersetzen.

Die Sulfoessigsäure verwandelt sich beim Erhitzen mit Schwefelsäure in Disulfometholsäure:

$$\left.\begin{array}{l} H \\ S''O_2 \\ C''H_2 \\ C''O \\ H \end{array}\right\} \begin{array}{l} O \\ \\ O \end{array} + \left.\begin{array}{l} SO_2 \\ H_2 \end{array}\right\} O_2 = \left.\begin{array}{l} H \\ S''O_2 \\ C''H_2 \\ S''O_2 \\ H \end{array}\right\} \begin{array}{l} O \\ \\ O \end{array} + CO_2 + H_2O.$$

Sulfoessigsäure. Disulfometholsäure.

Thiacetsäure, $\left.\begin{array}{l} CH_3 \\ CO \end{array}\right\} \atop H \Big\} S$. — Sie wurde von Kekulé 1854 (Ann. 90, 311) entdeckt und später noch von Ulrich (Ann. 109, 272) untersucht. — Man destillirt Eisessig mit Dreifach- oder Fünffach-Schwefelphosphor und scheidet aus dem Uebergehenden durch fractionirte Destillation die bei 93° siedende Thiacetsäure. — Sie ist farblos, riecht zugleich nach Essigsäure und Schwefelwasserstoff, löst sich in Wasser und Weingeist, besitzt bei +10° das spec. Gew. 1,074 und wird bei —15° nicht fest. — Von Chlor, Schwefelsäure und Salpetersäure wird sie zersetzt. Die Salze sind leicht löslich in Wasser.

Das Kaliumsalz, C_2H_3KOS, besteht aus leicht löslichen farblosen Krystallen. Das Bleisalz, C_2H_3PbOS, ist ein weisser Niederschlag, der aus heissem Wasser oder Weingeist in farblosen Nadeln anschiesst, die sich jedoch rasch sowohl in Lösung als auch im trocknen Zustande unter Abscheidung von Schwefelblei zersetzen.

§. 116. Propionsäure, $\left.\begin{array}{l} C_2H_5 \\ CO \end{array}\right\} \atop H \Big\} O$. — Sie wurde 1844 von Gottlieb entdeckt, der sie aus dem Metaceton ($C_6H_{10}O$) durch Oxydation mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure und aus Zucker durch Erhitzen mit sehr concentrirter Kalilauge darstellte. (Ann. 52, 174.) Redtenbacher erhielt sie aus Glycerin, das er mit Wasser und Hefe vermischt mehrere Monate bei 20° bis 30° an der Luft stehen liess. (Ann. 57, 174.) Von Strecker wurde sie bei der Gährung der Zuckerlösung, die mit Kreide und Käse vermischt etwa ein Jahr bei einer 22° nicht übersteigenden Temperatur stehen gelassen war, gewonnen. (Ann. 92, 80.) Wanklyn erhielt sie bei Behandlung des Natriumäthyls mit Kohlensäure. (Ann. 107, 125.) Ulrich destillirte milchsaures Calcium mit Phosphorchlorid und liess das Destillat in Wasser fliessen,

auf dessen Boden sich Zink befand. (Ann. 109, 271.) Die bequemste Methode zur Darstellung endlich ist Cyanäthyl mit Kalilauge oder Schwefelsäure zu kochen. (Dumas, Malaguti und Leblanc, Ann. 64, 332. Frankland und Kolbe, Ann. 65, 288.) — Cyanäthyl wird mit weingeistiger Kalilösung in einem Kolben, der an den Schnabel des Liebig'schen Kühlapparats befestigt ist, so lange gekocht, als sich noch Ammoniak entwickelt, der Weingeist dann verdunstet und die zurückbleibende Salzmasse mit verdünnter Schwefelsäure destillirt; im Destillat löst man geschmolzenes Chlorcalcium auf, nimmt die als Oelschicht sich erhebende Propionsäure mit der Pipette ab und rectificirt sie mit eingesenktem Thermometer; ihr (beobachteter) Siedepunkt liegt bei 42°.

Die Propionsäure ist wasserhell, riecht zugleich nach Buttersäure und Essigsäure, krystallisirt in niedriger Temperatur, löst sich in Wasser in jedem Verhältniss, wird aber durch Chlorcalcium oder Phosphorsäure aus dieser Lösung wieder abgeschieden. — Die Salze sind in Wasser löslich und meistens krystallisirbar. — Propionsaures Barium, $2(C_3H_5BaO_2) + H_2O$, krystallisirt in rhombischen Prismen. Propionsaures Blei trocknet zu einer durchsichtigen, amorphen Masse ein. Propionsaures Silber, $C_3H_5AgO_2$, besteht aus kleinen Nadeln, die sich bei 100° bräunen. Mit einem Molecül essigsaurem Silber vereinigt es sich zu einer schwer löslichen, in lockeren Dendriten krystallisirenden Verbindung.

Chlorpropionsäure (Milchsäureoxychlorür) $\left.\begin{matrix}C_2H_4Cl \\ CO \\ H\end{matrix}\right\} O$.

— Sie wurde von Ulrich (Ann. 109, 268) bei Zersetzung des Chlorlactyls (Chlorür der Chlorpropionsäure) mit Wasser erhalten:

$$\left.\begin{matrix}Cl \\ C_2''H_4 \\ C''O \\ Cl\end{matrix}\right\} + H_2O = \left.\begin{matrix}C_2H_4Cl \\ C''O \\ H\end{matrix}\right\} O + HCl.$$

Chlorlactyl. Chlorpropionsäure.

Das Destillat von Phosphorchlorid und milchsaurem Calcium wird in Wasser getragen, die Hälfte abdestillirt, das Destillat mit kohlensaurem Silber neutralisirt und die filtrirte Flüssigkeit im Vacuum zur Krystallisation verdunstet.

Das chlorpropionsaure Silber, $C_3H_4ClAgO_2$, krystallisirt in leicht löslichen, farblosen Prismen. Die wässrige Lösung zersetzt sich beim Kochen in Chlorsilber und Milchsäure:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4Cl \\ CO \\ Ag\end{matrix}\right\} O + H_2O = \left.\begin{matrix}H \\ C_2H_4 \\ CO \\ H\end{matrix}\right\} O_2 + AgCl.$$

Chlorpropionsaures Silber. Milchsäure.

Nitropropionsäure, $C_3H_5(NO_2)O_2$, entsteht nach Chancel (Ann. 52, 295) beim Erwärmen von Butyral und Butyron mit Salpetersäure, bis sich rothe Dämpfe entwickeln; man nimmt dann den Kolben vom Feuer und leitet die rothen Dämpfe durch Wasser, an dessen Oberfläche sich die Nitropropionsäure als Oelschicht absetzt. Sie ist ein gelbes, gewürzhaft riechendes Oel, das schwerer als Wasser ist. Die Salze sind gelb, krystallisirbar und verpuffen beim Erhitzen.

Sulfopropionsäure, $\left.\begin{matrix} H \\ \overset{''}{S}\Theta_2 \\ \overset{''}{\mathrm{C}}H_2 \\ \overset{''}{\mathrm{C}}\Theta \\ H \end{matrix}\right\} \Theta_2$. — Nach Buckton und Hofmann entsteht sie zugleich mit der Disulfoätholsäure, wenn Propionamid und Propionitril mit rauchender Schwefelsäure erhitzt werden. (Ann. 100, 151.) — Die Mutterlauge, aus welcher das difulsoätholsaure Ammonium herauskrystallisirt ist (siehe dieses), kocht man nach dem Verdünnen mit Wasser bis zur vollständigen Zersetzung mit kohlensaurem Barium und verdunstet das Filtrat, aus dem sulfopropionsaures Barium in schönen seideglänzenden Krystallen anschiesst. — Das sulfopropionsaure Barium, $\mathrm{C}_3H_4Ba_2S\Theta_5$, ist schwer löslich in Wasser.

§. 117. Buttersäure, $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\mathrm{C}_3H_7 \\ \mathrm{C}\Theta\end{matrix}\right\} \\ H\end{matrix}\right\}\Theta$. — Sie wurde (1814 bis 1818) von Chevreul in der Butter, in welcher sie als Glycerid vorkommt, entdeckt; ausserdem findet sie sich in der Fleischflüssigkeit und anderen thierischen Flüssigkeiten. Sie entsteht beim Erhitzen der Proteinstoffe mit Natronkalk, oder mit Braunstein und Schwefelsäure, auch bei der Fäulniss derselben und kann in grösster Menge durch Gährung aus dem Zucker gewonnen werden. Es entsteht hierbei zuerst Milchsäure, die sich darauf nach folgender Gleichung in Buttersäure umsetzt:

$$\underset{\text{Milchsäure.}}{2\,\mathrm{C}_3H_6\Theta_3} = \underset{\text{Buttersäure.}}{\mathrm{C}_4H_8\Theta_2} + 2\,\mathrm{C}\Theta_2 + 4\,H.$$

Die Darstellung aus der Butter zugleich mit den anderen flüchtigen Fettsäuren — Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure — ist von Lerch (Ann. 49, 217) beschrieben: Man verseift die Butter mit Natronlauge, übersättigt mit verdünnter Schwefelsäure und destillirt unter häufiger Ersetzung des Wassers, so lange das Destillat noch sauer reagirt; dieses wird mit Barytwasser gesättigt, zur Trockne gebracht und der Rückstand mit dem sechsfachen Wasser ausgekocht, worin sich nur buttersaures und capronsaures Barium lösen, während caprylsaures und caprinsaures Barium ungelöst bleiben. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt zuerst capronsaures Barium, zuletzt buttersaures Barium; die ungelöst gebliebenen Bariumsalze der Caprylsäure und Caprinsäure werden in einer grössern Menge heissen Wassers gelöst und zur Krystallisation hingestellt, wo alsdann zuerst caprinsaures Barium anschiesst.

Die Buttersäure durch Gährung aus dem Zucker darzustellen, ist von Pelouze und Gélis gelehrt (Ann. 47, 241); eine Modification des Verfahrens ist von Bensch (Ann. 61, 177) angegeben: 3 Kilogr. Rohrzucker und 15 Gr. Weinsäure werden in 13 Kilogr. siedendem Wasser gelöst, einige Tage bei Seite gestellt, darauf zwei stinkende alte Käse von circa 120 Gr., welche man in 4 Kilogr. geronnener Milch vertheilt hat, und $1\frac{1}{2}$ Kilogr. Schlemmkreide zugefügt. Man lässt an einem 35° warmen Orte stehen, wo die Masse nach etwa 10 Tagen zu milchsaurem Calcium erstarrt, die aber nach 5 bis 6 Wochen wieder dünnflüssig geworden und in buttersaures Calcium verwandelt ist. Nach Aufhören der Gasentwickelung mischt man mit dem gleichen Volumen Wasser und einer Auflösung von 4 Kilogr. krystallisirter Soda, colirt, dampft das Filtrat auf 5 Kilogr. ab, vermischt vorsichtig mit $2\frac{3}{4}$ Kilogr. Schwefel-

säure, die vorher mit Wasser verdünnt wurde, hebt die sich abscheidende Buttersäure ab und destillirt die unterstehende Flüssigkeit; das Destillat wird wieder mit Soda neutralisirt, mit Schwefelsäure zerlegt und die abgenommene Buttersäure mit der zuerst abgehobenen vereinigt und nach Zusatz von $^1/_{16}$ Schwefelsäure destillirt. Das Destillat entwässert man mit Chlorcalcium und rectificirt mit eingesenktem Thermometer, bei 156° geht reine Buttersäure über.

Sie ist farblos, riecht nach ranziger Butter, schmeckt sauer, löst sich in Wasser, Weingeist und Aether und wird durch leicht lösliche Salze aus der wässrigen Lösung wieder abgeschieden; in einer Mischung von fester Kohlensäure und Aether krystallisirt sie. Bei Destillation mit concentrirter Schwefelsäure wird nur ein kleiner Theil zersetzt; mit Salpetersäure anhaltend gekocht entsteht Bernsteinsäure:

$$\underset{\text{Buttersäure.}}{C_4H_8O_2} + 3O = \underset{\text{Bernsteinsäure.}}{C_4H_6O_4} + H_2O.$$

Die Salze rotiren auf der Oberfläche des Wassers und sind löslich darin. — Buttersaures Barium, $C_4H_7BaO_2$, krystallisirt aus heisser Lösung mit H_2O, bei freiwilligem Verdunsten der Lösung mit $2H_2O$. Buttersaures Silber, $C_4H_7AgO_2$, ist ein aus weissen glänzenden Schuppen bestehender Niederschlag.

Bei Einwirkung des Chlors im Sonnenlichte auf Buttersäure entsteht zuerst Bichlorbuttersäure, $C_4H_6Cl_2O_2$ — farblose, dickliche Flüssigkeit, unlöslich in Wasser —, dann Quadrichlorbuttersäure, $C_4H_4Cl_4O_2$ — bei 140° schmelzende, in Wasser unlösliche Prismen.

Von der Sulfobuttersäure haben Hofmann und Buckton nur das Bariumsalz dargestellt; sie erhitzten Butyramid mit rauchender Schwefelsäure, neutralisirten den in Wasser gelösten Rückstand mit kohlensaurem Barium und versetzten das concentrirte Filtrat mit Alkohol. Das sulfobuttersaure Barium, $C_4H_6Ba_2SO_5$, fällt in Körnern.

Thiobutyrylsäure, $\left.\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}C_3H_7\\CO\end{array}\right\}\\H\end{array}\right\}S$. — Sie wurde von Ulrich (Ann. 109, 280) aus Buttersäure und Schwefelphosphor dargestellt, und ist eine farblose, sehr widerwärtig riechende, bei 130° siedende, in Wasser wenig, in Alkohol leicht lösliche Flüssigkeit. — Mit Bleizucker giebt sie einen in farblosen Krystallen anschiessenden Niederschlag C_4H_7PbOS.

Eine merkwürdige Verbindung der Buttersäure mit Essigsäure, die sogenannte Butteressigsäure, entsteht bei der Gährung des rohen weinsauren Calciums. Sie scheidet sich ähnlich der Propionsäure nach Zusatz einer Säure aus dem Calciumsalze ab, bildet Salze, die gleiche procentische Zusammensetzung mit den propionsauren Salzen besitzen und zum Theil ähnlich krystallisiren, z. B. das Bariumsalz. Die Salze lassen sich nicht durch Krystallisationen in essigsaure und buttersaure Salze zerlegen, unterwirft man aber die freie Säure der Destillation, so geht erst Essigsäure, dann Buttersäure über:

$$\underset{\text{Butter-essigsäure.}}{C_6H_{12}O_4} = \underset{\text{Butter-säure.}}{C_4H_8O_2} + \underset{\text{Essig-säure.}}{C_2H_4O_2}.$$

Die Butteressigsäure wurde 1841 von Nöllner (Ann. 38, 299) entdeckt und von ihm sowie von Nicklés (Ann. 61, 343) für ein Gemenge von Buttersäure und Essigsäure gehalten; Dumas, Malaguti und Leblanc (Ann. 64, 329) erklärten sie für identisch mit der Propionsäure und Limpricht und Uslar (Ann. 94, 321) zeigten, dass sie eine lose Verbindung der Buttersäure mit Essigsäure sei.

§. 118. Valeriansäure, $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_4H_9\\CO\end{matrix}\right\}\\H\end{matrix}\right\}O$. — Sie wurde 1817 von Chevreul im Delphinöl entdeckt, 1830 von Grote in der Baldrianwurzel nachgewiesen und später von Dumas und Stas (Ann. 35, 145) aus dem Amylalkohol durch Oxydation gewonnen. Sie findet sich noch in mehreren Pflanzen und kann aus den Proteinstoffen durch Schmelzen mit Kalihydrat oder Kochen mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure dargestellt werden. — Zerkleinerte Baldrianwurzel übergiesst man mit Wasser und unterwirft sie der Destillation; das aus Wasser, Valeriansäure und neutralen Stoffen bestehende Destillat wird mit Soda neutralisirt, das aufschwimmende Oel abgehoben und die Lösung des valeriansauren Natriums zur Trockne verdampft; die Valeriansäure wird aus dem Salze durch Destillation mit Schwefelsäure abgeschieden. Das neutrale Oel, welches zugleich mit der Valeriansäure aus der Wurzel gewonnen wird, besteht aus einem Kohlenwasserstoff (Borneen $C_{10}H_{16}$) und Valerol, das nach Gerhardt $C_6H_{10}O$, nach Pierlot $C_{12}H_{20}O$ zusammengesetzt ist; nach letzterem Chemiker soll es auf keine Weise in eine Säure verwandelt werden können, während man früher annahm, es verwandle sich mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure in Valeriansäure, und diese Stoffe deshalb bei der Destillation der Baldrianwurzel zusetzte. — Billiger erhält man jedenfalls die Valeriansäure aus dem Amylalkohol: Man übergiesse in einer grossen tubulirten Retorte, deren aufrecht gerichteter Hals so mit dem Schnabel eines Kühlapparats verbunden ist, dass alle condensirte Flüssigkeit in die Retorte zurückfliessen muss, 5 Th. saures chromsaures Kalium mit so viel Wasser, dass eine klare Lösung entsteht, und giesse mittelst eines Trichterrohrs durch den Tubulus nach und nach eine Mischung von 1 Th. Fuselöl und 2 Th. concentrirter Schwefelsäure hinzu. Anfangs findet die Einwirkung ohne Anwendung äusserer Wärme Statt; es bildet sich viel Valeraldehyd, der sich im Kühlapparat condensirt und zurückfliesst; man erhält die Flüssigkeit so lange im Sieden, als man im Halse der Retorte noch ölige Streifen des Valeraldehyds wahrnimmt, destillirt dann die Valeriansäure in einen vorgelegten Kolben ab, neutralisirt das Destillat mit Soda, entfernt durch Destillation das neutrale Oel (Valeriansäure-Amyläther), bringt zur Trockne und destillirt 5 Th. des trocknen Salzes mit 4 Th. Schwefelsäure, die vorher mit der Hälfte Wasser verdünnt ist. Das Destillat besteht aus zwei Schichten, einer concentrirten wässrigen Lösung der Valeriansäure und einem aufschwimmenden Oel, das eine Verbindung von Valeriansäure mit H_2O ist. Das letztere wird für sich in einer Retorte der Destillation unterworfen und die Vorlage gewechselt, wenn die übergehenden Tropfen nicht mehr milchig erscheinen. Das letzte klare Destillat ist reine Valeriansäure.

Die Valeriansäure ist farblos, leicht beweglich, riecht nach altem Käse und Baldrianwurzel, schmeckt sauer und widrig, löst sich in 30 Th. Wasser von 20° und in jeder Menge von Weingeist und Aether. — Die Verbindung der Valeriansäure mit H_2O entsteht

immer, wenn die Säure mit wenig Wasser zusammentrifft; sie hat das spec. Gew. 0,95.

Die valeriansauren Salze riechen im feuchten Zustande häufig nach der Säure und gerathen, auf Wasser geworfen, in rotirende Bewegung. — Valeriansaures Natrium krystallisirt blumenkohlartig, ist zerfliesslich, auch löslich in Weingeist und schmilzt bei 140°. Valeriansaures Barium, $C_5H_9BaO_2 + H_2O$, bildet leicht lösliche glänzende Krystalle. Valeriansaures Zink besteht aus perlglänzenden Schuppen, die in 5 Th. kaltem und in 40 Th. kochendem Wasser löslich sind, beim Erhitzen schmelzen und in einer Retorte fast ohne Zersetzung überdestillirt werden können. Valeriansaures Silber, $C_5H_9AgO_2$, ist ein bald krystallinisch werdender Niederschlag, der sich am Lichte schwärzt.

Wird die Valeriansäure in Dampfform durch ein rothglühendes Rohr geleitet, so entstehen flüssige Producte, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Propylen und etwas Sumpfgas. (Hofmann, Ann. 77, 161.)

Bei der Zersetzung des valeriansauren Kaliums durch den galvanischen Strom entsteht Butyl. (Kolbe, Ann. 69, 261.) Uebermangansaures Kalium zersetzt die alkalische Lösung der Valeriansäure ziemlich schnell in gelinder Wärme zu Buttersäure, Propionsäure, Essigsäure, Oxalsäure und geringen Mengen Angelicasäure. (Neubauer, Ann. 106, 62.) Bei 18tägigem Kochen mit concentrirter Salpetersäure entsteht aus der Valeriansäure eine in schönen Tafeln krystallisirende und schon bei 100° sublimirende Säure, die entweder Nitrovaleriansäure oder Nitroangelicasäure ($C_5H_7(NO_2)O_2$) ist; von kochendem Wasser wird sie leicht gelöst, mit Silberlösung giebt sie einen Niederschlag, der aus heissem Wasser in glänzenden Prismen anschiesst. (Dessaignes, Ann. 79, 374.)

Mit Chlorgas im Schatten behandelt, entsteht Trichlorvaleriansäure, $C_5H_7Cl_3O_2$, unter starker Wärmeentwickelung, welche bei gewöhnlicher Temperatur ein dickflüssiges, geruchloses, bei 110° bis 120° sich zersetzendes Liquidum ist. Im Sonnenlichte entsteht Quadrichlorvaleriansäure, $C_5H_6Cl_4O_2$, die der vorigen Verbindung gleicht. (Dumas und Stas.)

§. 119. Capronsäure, $\left.\begin{array}{r}C_5H_{11}\\CO\end{array}\right\}\!\!\begin{array}{l}\\ \\ \end{array}\left.\begin{array}{r}\\H\end{array}\right\}O$. — Diese Säure wurde von Chevreul 1818 in der Butter entdeckt, später von Fehling aus dem Cocosnussöl (Ann. 53, 406) und von Frankland und Kolbe (Ann. 69, 303) aus dem Cyanamyl dargestellt. Sie bildet sich nach der Beobachtung verschiedener Chemiker aus Fetten und Oenanthol beim Kochen mit Salpetersäure und bei der Oxydation der Proteinsubstanzen.

Die Darstellung aus dem Cocosnussöl kann auf dieselbe Weise wie aus der Butter geschehen. (Vergl. Buttersäure.) Aus Cyanamyl wird sie wie die Propionsäure aus Cyanäthyl erhalten. — Die Capronsäure ist farblos und ölig, riecht nach Schweiss, wird bei — 9° nicht fest, löst sich in 96 Th. Wasser und leicht in Alkohol. Der beobachtete

Siedepunkt ist 198⁰ (ber. 194⁰). — Die aus Cyanamyl dargestellte Capronsäure lenkt die Polarisationsebene nach rechts ab, während die aus Cocosnussöl dargestellte optisch unwirksam ist. (Wurtz, Ann. 105, 297.)

Capronsaures Barium, $C_6H_{11}BaO_2$, krystallisirt in glänzenden Nadeln oder Blättchen, die sich in 12,5 Th. kaltem Wasser lösen. — Capronsaures Silber, $C_6H_{11}AgO_2$, ist ein Niederschlag, der aus heissem Wasser in grossen Blättern anschiesst.

Bei der Darstellung dieser Säure aus der Butter erhält man zuweilen statt des buttersauren und capronsauren Bariums ein anderes Salz, vaccinsaures Barium genannt, das aus drusenförmig vereinigten Säulen besteht; die frischen Krystalle lassen sich unverändert umkrystallisiren, sind sie aber schon verwittert, so krystallisiren aus ihrer Lösung buttersaures und capronsaures Barium zu gleichen Aequivalenten. Die Vaccinsäure scheint der Butteressigsäure zu entsprechen. (Lerch, Ann. 49, 227.)

§. 120. Oenanthylsäure, $\left.\begin{matrix}C_6H_{13}\\CO\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}\\H\end{matrix}\right\}O$. — Man erhält diese von Laurent 1837 entdeckte Säure durch Oxydation der Fette, namentlich des Ricinusöls; am geeignetsten ist das Oenanthol zu ihrer Gewinnung, das mit mässig verdünnter Salpetersäure einige Stunden in einer Retorte erhitzt wird; dem von der Salpetersäure abgehobenen Oel entzieht man die Oenanthylsäure mit einer Sodalösung, scheidet sie aus dieser mit einer Säure wieder ab und unterwirft sie der Destillation. — Die Oenanthylsäure ist ein farbloses, schwach riechendes Oel. — Das Bariumsalz, $C_7H_{13}BaO_2$, besteht aus perlglänzenden Schuppen, die sich wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser lösen. Das Silbersalz, $C_7H_{13}AgO_2$, ist ein weisser Niederschlag.

§. 121. Caprylsäure, $\left.\begin{matrix}C_7H_{15}\\CO\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}\\H\end{matrix}\right\}O$. — Sie wurde 1844 von Lerch in der Butter entdeckt (über Darstellung aus Butter vergl. Buttersäure) und kommt ferner in dem Cocosnussöl und anderen Fetten, auch in dem Fuselöl vor.

Die Caprylsäure krystallisirt in Blättern, die schwach und unangenehm riechen; sie löst sich in 400 Th. siedendem Wasser und krystallisirt beim Erkalten fast vollständig wieder heraus. — Das Bariumsalz, $C_8H_{15}BaO_2$, krystallisirt in fettglänzenden Schuppen oder Drusen, die sich in 106 Th. kaltem und 50 Th. kochendem Wasser lösen. Das Silbersalz, $C_8H_{15}AgO_2$, ist ein weisser käsiger Niederschlag.

Pelargonsäure, $\left.\begin{matrix}C_8H_{17}\\CO\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}\\H\end{matrix}\right\}O$. — Von Pless (Ann. 59, 54) wurde sie 1846 im flüchtigen Oel von Pelargonium roseum entdeckt und gleichzeitig von Redtenbacher (Ann. 59, 52) aus der Oelsäure durch

Oxydation gewonnen; aus dem Rautenöl wurde sie von Cahours und Gerhardt (Ann. 67, 245) durch Kochen mit Salpetersäure dargestellt. — Rautenöl wird mit 1 Th. käuflicher Salpetersäure und 2 Th. Wasser erwärmt, das Feuer nach beginnender Einwirkung entfernt, später aber noch länger gekocht und das Uebergehende häufig zurückgegossen; die Oelschicht wäscht man dann mit Wasser, behandelt sie mit Kalilauge, zersetzt die kalische Lösung mit Schwefelsäure und rectificirt die abgehobene Säure; zur vollständigen Reinigung verwandelt man die Pelargonsäure noch in das Bariumsalz, das man aus kochendem Weingeist umkrystallisirt.

Die Pelargonsäure erstarrt in der Kälte, riecht schwach nach Buttersäure und löst sich kaum in Wasser. — Das Bariumsalz, $C_9H_{17}BaO_2$, krystallisirt in perlglänzenden Schuppen, die sich wenig in Wasser und Weingeist lösen. Das Silbersalz, $C_9H_{17}AgO_2$, ist ein weisser, voluminöser Niederschlag.

Bei der oben beschriebenen Darstellung der Pelargonsäure aus Rautenöl erhält man zuweilen Stickoxyd-Pelargonsäure, $C_9H_{18}O_2$, N_2O_2 (Chiozza, Ann. 85, 225), welche bei Behandlung mit Kalilauge eine emulsionsartige Masse bildet, aus welcher sich das Kaliumsalz der Stickoxyd-Pelargonsäure, vorzüglich nach Zusatz von Wasser, abscheidet. — Säuren scheiden sie aus der Kaliumverbindung als gelbliches Oel ab, das schwerer als Wasser ist, beim Erhitzen sich plötzlich zersetzt und in kaltem Wasser schwer lösliche Salze bildet. — Das Bariumsalz, $C_9H_{17}BaO_2, N_2O_2$, ist ein gelber leichter Niederschlag das Silbersalz, $C_9H_{17}AgO_2$, N_2O_2, gleicht demselben.

Caprinsäure (Rutinsäure), $\left.\begin{array}{c}\left.\begin{array}{c}C_9H_{19}\\CO\end{array}\right\}\\H\end{array}\right\}O$. — Sie war schon Chevreul, aber nur in unreinem Zustande bekannt, kommt nach Lerch (Ann. 49, 223) in der Butter, nach Görgey (Ann. 66, 290) im Cocosnussöl, nach Rowney (Ann. 79, 236) im schottischen Fuselöl vor und wurde von Gerhardt (Ann. 67, 245) aus dem Rautenöl durch Einwirkung der verdünnten Salpetersäure dargestellt. — Der bei Rectification des rohen Fuselöls über 140° bleibende Rückstand wird 24 Stunden mit concentrirtem Kali gekocht, darauf das Flüchtige abdestillirt und der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt; es erhebt sich ein Gemenge ölförmiger Säuren (Caprinsäure, Caprylsäure u. s. w.), die man annähernd durch Destillation oder durch Krystallisation der Bariumsalze trennen kann. — Die Caprinsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, besitzt einen schwachen Bocksgeruch und löst sich kaum im kochenden Wasser. — Das Bariumsalz, $C_{10}H_{19}BaO_2$, krystallisirt in Nadeln, die nach dem Trocknen vollkommen unlöslich in Wasser sind, nach dem Befeuchten mit Alkohol sich aber darin in geringer Menge lösen. Das Silbersalz, $C_{10}H_{19}AgO_2$, ist ein weisser Niederschlag, der sich aus siedendem Wasser in kleinen Nadeln absetzt.

Laurinsäure, $\left.\begin{array}{c}\left.\begin{array}{c}C_{11}H_{23}\\CO\end{array}\right\}\\H\end{array}\right\}O$. — In den Früchten der Lorbeeren wurde sie von Marsson 1842 (Ann. 41, 333) entdeckt, in den Pichurinbohnen und dem Cocosnussöl von Görgey (Ann. 66, 290) nachgewiesen; auch im Wallrath hat Heintz (Ann. 92, 294) sie in geringer

Menge gefunden. — Die gepulverten Früchte der Lorbeeren zieht man mit heissem Weingeist aus, wäscht die aus der heiss filtrirten Flüssigkeit beim Erkalten sich abscheidende Substanz, wäscht sie mit kaltem Alkohol und zerlegt sie (Laurostearin) durch Kochen mit Kalilauge; die Seife wird durch Kochsalz ausgeschieden, in Wasser gelöst, durch eine Säure zersetzt und die sich abscheidende Laurinsäure aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt. — Die Laurinsäure krystallisirt aus schwachem Weingeist in seideglänzenden Nadeln, aus der auf 0° abgekühlten Lösung in grossen Warzen und löst sich leicht in Alkohol und Aether. — Das Natriumsalz, $C_{12}H_{23}NaO_2$, ist eine gallertartige Masse, nach dem Trocknen ein weisses amorphes Pulver. Das Bariumsalz, $C_{12}H_{23}BaO_2$, krystallisirt aus heiss gesättigter weingeistiger Lösung in feinen Schuppen, welche die ganze Flüssigkeit erstarren machen; es löst sich erst in 10864 Th. kaltem und 1982 Th. kochendem Wasser. — Das Silbersalz, $C_{12}H_{23}AgO_2$, ist ein weisser, aus mikroskopischen Nadeln bestehender Niederschlag.

Myristinsäure, $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_{13}H_{27}\\ CO\end{matrix}\right\}\\ H\end{matrix}\right\}O$. Sie wurde 1841 von Playfair (Ann. 37, 152) in der Muskatbutter, von Heintz (Ann. 92, 292) im Wallrath gefunden. — Man gewinnt sie aus der Muskatbutter durch Verseifung derselben, Abscheidung der Myristinsäure aus der Seife mit einer andern Säure und Krystallisation aus Weingeist. — Die Myristinsäure krystallisirt aus Weingeist in Schuppen, erstarrt nach dem Schmelzen schuppig krystallinisch und löst sich leicht in Weingeist und kochendem Aether.

Das Kaliumsalz, $C_{14}H_{27}KO_2$, ist meist krystallinisch, und leicht löslich in Weingeist und Wasser. Das Bariumsalz, $C_{14}H_{27}BaO_2$, besteht aus perlmutterglänzenden, mikroskopischen Blättchen. Das Silbersalz, $C_{14}H_{27}AgO_2$, ist ein voluminöser, nicht krystallinischer Niederschlag.

§. 122. Palmitinsäure, $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_{15}H_{31}\\ CO\end{matrix}\right\}\\ H\end{matrix}\right\}O$. — Unreine Palmitinsäure wurde 1841 von Fremy (Ann. 36, 44) und Stenhouse (Ann. 36, 50) aus dem Palmöl, von Varrentrapp (Ann. 35, 209) durch Schmelzen der Oelsäure mit Kalihydrat, und von Dumas und Stas (Ann. 36, 139) durch Erhitzen des Cetylalkohols mit Natronkalk dargestellt; sie wurde ferner im Wallrath (Smith, Ann. 42, 241), im japanischen Wachs (Sthamer, Ann. 43, 35) und Bienenwachs (Brodie, Ann. 71, 152) aufgefunden. — Heintz (Ann. 80, 299; 84, 297; 88, 295) zeigte, dass die Palmitinsäure in fast allen Fetten vorkomme, dass die sogenannte Margarinsäure ein Gemenge von Palmitinsäure und Stearinsäure sei, und stellte zuerst reine Palmitinsäure nach der Methode der partiellen Fällung dar. — Zur Darstellung aus irgend einem festen Fett wird es mit Kalilauge verseift, die Seife mit Kochsalz ausgeschieden und durch Kochen mit Salzsäure zerlegt; das abgeschiedene Gemenge der Fettsäuren presst man zwischen Papier ab, löst es in Weingeist und wendet die §. 113 beschriebene partielle Fällung an. — Die Palmitinsäure scheidet sich aus der verdünnten, heiss bereiteten weingeistigen Lösung beim Erkalten in feinen weissen Nadeln ab, erstarrt nach dem Schmelzen schuppig krystallinisch, und löst sich leicht in kochendem Weingeist und Aether. Bei Luftabschluss kann sie mit

Natronkalk auf 280° erhitzt werden, ohne Zersetzung zu erleiden; bei Luftzutritt entsteht etwas Buttersäure. (Heintz, Ann. 97, 271.)

Palmitinsaures Natrium, $€_{16}H_{31}NaΘ_2$, scheidet sich aus alkoholischer Lösung gallertartig ab, verwandelt sich aber bei längerer Einwirkung des Alkohols in blättrige Krystalle. Palmitinsaures Barium, $€_{16}H_{31}BaΘ_2$, ist ein weisses, krystallinisches Pulver. Palmitinsaures Blei, $€_{16}H_{31}PbΘ_2$, ist ein schneeweisses Pulver. Palmitinsaures Silber, $€_{16}H_{31}AgΘ_2$, ist ein amorphes, weisses, voluminöses Pulver.

Margarinsäure, $\left.\begin{matrix}€_{16}H_{33}\\ €Θ\end{matrix}\right\} \left.\begin{matrix}\\ H\end{matrix}\right\}Θ$. — Diese Säure, welche nach Chevreul in den meisten Fetten vorkommen soll und deren Vorhandensein von allen Chemikern, bis auf Heintz, angenommen wurde, ist nach Letzterem ein Gemenge von Stearinsäure und Palmitinsäure. (Ann. 84, 303.) In der That kann man die aus den Fetten dargestellte Margarinsäure, für welche man am häufigsten den Schmelzpunkt 60° angab, nicht nur durch partielle Fällung in Stearinsäure und Palmitinsäure zerlegen, sondern gewinnt auch durch Zusammenschmelzen von 1 Th. Stearinsäure mit 9 Th. Palmitinsäure ein Gemisch, welches den Schmelzpunkt 60° besitzt und, wie die Margarinsäure, nadlig krystallinisch erstarrt. — Künstlich ist die Margarinsäure durch Kochen des Cyancetyls mit Kalilauge dargestellt. (Becker, Ann. 102, 209. Heintz, Pogg. Ann. 102, 257.) — Sie gleicht der Palmitinsäure und Stearinsäure und erstarrt nach dem Schmelzen schuppig krystallinisch. (Der Schmelzpunkt ist von Becker 53° gefunden; wahrscheinlich war seine Säure noch nicht vollkommen rein.) Das Barium- und Silbersalz gleichen den entsprechenden Palmitinsäureverbindungen. — Auffallend ist, dass die Mischungen der Margarinsäure mit Palmitinsäure und Stearinsäure meistens schuppig krystallinisch erstarren, wie die reinen Säuren, während dagegen Mischungen von Palmitinsäure und Stearinsäure nadelförmig krystallinisch erstarren. Ferner wird der Schmelzpunkt bei Mischungen der Margarinsäure mit den beiden anderen Säuren nicht so bedeutend erniedrigt, wie beim Mischen der Palmitinsäure mit Stearinsäure.

Stearinsäure, $\left.\begin{matrix}€_{17}H_{35}\\ €Θ\end{matrix}\right\} \left.\begin{matrix}\\ H\end{matrix}\right\}Θ$. — Auch diese Säure ist von Chevreul in den Fetten entdeckt und später von anderen Chemikern (Redtenbacher, Ann. 35, 46. Stenhouse, Ann. 36, 57. Francis, Ann. 42, 254. Gottlieb, Ann. 57, 33. Laurent und Gerhardt, Ann. 72, 272) verhältnissmässig reiner als die Palmitinsäure erhalten, wie wenigstens aus der nahen Uebereinstimmung der beobachteten Schmelzpunkte mit dem von Heintz beobachteten richtigen (69°,9) hervorgeht. Dieser hat zuerst eine sichere Methode zur Reindarstellung der Säure angegeben und ihre Eigenschaften untersucht. (Ann. 84, 297). — Die durch partielle Fällung gereinigte Stearinsäure krystallisirt aus Weingeist in Blättchen, krystallisirt beim Erstarren nach dem Schmelzen schuppig krystallinisch und gleicht im Aeussern der Palmitinsäure.

Stearinsaures Natrium, $\mathrm{C}_{18}\mathrm{H}_{35}\mathrm{Na}\Theta_2$, scheidet sich aus der heissen alkoholischen Lösung beim Erkalten gallertartig ab. Stearinsaures Barium, $\mathrm{C}_{18}\mathrm{H}_{35}\mathrm{Ba}\Theta_2$, ist ein weisses, unter dem Mikroskop krystallinisch erscheinendes Pulver. Stearinsaures Blei, $\mathrm{C}_{18}\mathrm{H}_{35}\mathrm{Pb}\Theta_2$, ist ein voluminöser, nach dem Trocknen schwerer Niederschlag, der bei 125° schmilzt.

Arachinsäure, $\left.\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}\mathrm{C}_{19}\mathrm{H}_{39}\\ \mathrm{C}\Theta\end{array}\right\}\\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\Theta$. — Man hat sie bis jetzt nur unter den Fettsäuren des Erdnussöls aufgefunden (Gössmann, Ann. 89, 1. Gössmann und Sheven, Ann. 97, 257), aus welchen sie bei den partiellen Fällungen in die ersten Niederschläge eingeht. Sie krystallisirt aus Weingeist in kleinen glänzenden Blättchen.

Arachinsaures Kalium, $\mathrm{C}_{20}\mathrm{H}_{39}\mathrm{K}\Theta_2$, scheidet sich aus weingeistiger Lösung in Krystallen ab. Arachinsaures Barium, $\mathrm{C}_{20}\mathrm{H}_{39}\mathrm{Ba}\Theta_2$, ist ein lockeres, krystallinisches Pulver. Arachinsaures Silber, $\mathrm{C}_{20}\mathrm{H}_{39}\mathrm{Ag}\Theta_2$, ist ein amorpher Niederschlag, der sich aus heisser weingeistiger Lösung in glänzenden Prismen abscheidet.

Cerotinsäure, $\left.\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}\mathrm{C}_{26}\mathrm{H}_{53}\\ \mathrm{C}\Theta\end{array}\right\}\\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\Theta$. — Sie wurde von Brodie (Ann. 67, 185) im Bienenwachs entdeckt, dem sie durch Auskochen mit Weingeist entzogen wird. — Diese Lösung wird mit alkoholischer Bleizuckerlösung gefällt, der Niederschlag mit absolutem Weingeist und Aether gewaschen, mit Essigsäure zerlegt, und die abgeschiedene Säure nach dem Waschen mit Wasser und Schmelzen aus Weingeist umkrystallisirt.

Die Cerotinsäure setzt sich aus Weingeist in krystallinischen Körnern ab und erstarrt nach dem Schmelzen krystallinisch. — Cerotinsaures Blei, $\mathrm{C}_{27}\mathrm{H}_{53}\mathrm{Pb}\Theta_2$, ist ein weisser, voluminöser Niederschlag.

Melissinsäure, $\left.\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}\mathrm{C}_{29}\mathrm{H}_{59}\\ \mathrm{C}\Theta\end{array}\right\}\\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\Theta$. — Nach Brodie (Ann. 71, 149) gewinnt man sie aus dem Myricylalkohol (der in Weingeist unlösliche Theil des Bienenwachses besteht aus Palmitinsäure-Myricyläther) durch Erhitzen mit Natronkalk. Sie gleicht der Cerotinsäure.

Anhydride, $\left.\begin{matrix}Є_n H_{2n-1} Θ \\ Є_n H_{2n-1} Θ\end{matrix}\right\} Θ$.

§. 123.

	Formel und Gewicht eines Molecüls.		Schmelz-punkt.	Siede-punkt.	Spec. Gewicht.	Spec. Gew. d. Dampfes (ber.).	Spec. Volumen (ber.).
Essigsäureanhydrid	$\left.\begin{matrix}Є_2 H_3 Θ \\ Є_2 H_3 Θ\end{matrix}\right\} Θ$	102		138°	1,0969 bei 0°	3,53	109,2
Propionsäureanhydrid	$\left.\begin{matrix}Є_3 H_5 Θ \\ Є_3 H_5 Θ\end{matrix}\right\} Θ$	130		165°	Schwerer als Wasser	4,50	153,2
Buttersäureanhydrid	$\left.\begin{matrix}Є_4 H_7 Θ \\ Є_4 H_7 Θ\end{matrix}\right\} Θ$	158		Etwa 190°	0,978 bei 12°,5	5,47	197,2
Valeriansäureanhydrid	$\left.\begin{matrix}Є_5 H_9 Θ \\ Є_5 H_9 Θ\end{matrix}\right\} Θ$	186		Etwa 215°	0,934 bei 15°	6,44	241,2
Capronsäureanhydrid	$\left.\begin{matrix}Є_6 H_{11} Θ \\ Є_6 H_{11} Θ\end{matrix}\right\} Θ$	214				7,41	285,2
Oenanthylsäureanhydrid	$\left.\begin{matrix}Є_7 H_{13} Θ \\ Є_7 H_{13} Θ\end{matrix}\right\} Θ$	242			0,92 bei 11°		
Caprylsäureanhydrid	$\left.\begin{matrix}Є_8 H_{15} Θ \\ Є_8 H_{15} Θ\end{matrix}\right\} Θ$	270	Einige Gr. unter 0°	Etwa 290°			
Pelargonsäureanhydrid	$\left.\begin{matrix}Є_9 H_{17} Θ \\ Є_9 H_{17} Θ\end{matrix}\right\} Θ$	298	+5°				
Myristinsäureanhydrid	$\left.\begin{matrix}Є_{14} H_{27} Θ \\ Є_{14} H_{27} Θ\end{matrix}\right\} Θ$	438	+53°,8				

Diese Anhydride (überhaupt die der einbasischen Säuren) sind von Gerhardt 1852 entdeckt. (Ann. 82, 127; 83, 112; 87, 57 u. 149.) Sie sind flüssig oder fest (Myristinsäureanhydrid), löslich in Weingeist und Aether, unlöslich in Wasser, und verwandeln sich in längerer Berührung oder beim Kochen mit demselben in zwei Molecüle der fetten Säure, deren Radical sie enthalten; Gegenwart von Alkalien beschleunigt diese Zersetzung. (Vergl. §. 33.)

In einem Molecül des Anhydrids nimmt man 2 At. des Säureradicals an; sie stehen also in demselben Verhältniss zur Säure, wie die Aether zum Alkohol. Einige Chemiker halbiren die Formel und schreiben z. B. Essigsäureanhydrid $Є_2 H_3 O_3$, statt $Є_4 H_6 Θ_3$. Gegen die erste Formel kann man wieder die unpaare Anzahl Wasserstoffatome und Sauerstoffatome ($O = 8$) und die Condensation des Dampfes auf 1 Vol. anführen. Ferner könnte nach dieser Formel das Anhydrid aus der Säure durch Wasserabgabe entstehen, z. B.:

$$\underset{\text{Essigsäure.}}{Є_2 H_4 O_4} - HO = \underset{\text{Essigsäure-anhydrid.}}{Є_2 H_3 O_3},$$

was jedoch nicht der Fall ist; sondern der einzige Weg zu ihrer Dar-

stellung ist der der wechselseitigen Zersetzung, bei welcher 2 At. des Säureradicals in Wirksamkeit treten:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O + KCl.$$

Essigsaures Kalium. Chloracetyl. Essigsäureanhydrid.

Es könnte allerdings noch angenommen werden, dass nicht ein Molecül des Anhydrids ($C_4H_6O_3$), sondern zwei Molecüle ($2\,C_2H_3O_3$) entständen; diese Betrachtungsweise lässt sich aber nicht auf die Anhydride mit zwei verschiedenen Säureradicalen anwenden:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_7H_5O\end{matrix}\right\}O + KCl;$$

Essigsaures Kalium. Chlorbenzoyl. Benzoyl-Acetyl-Anhydrid.

denn bei Zersetzung dieser Anhydride mit Wasser entstehen aus einem Molecül desselben zwei Säuren mit zwei verschiedenen Radicalen. Aus der Aehnlichkeit der Eigenschaften, welche wir bei den verschiedenartigen Anhydriden beobachten, schliessen wir nun weiter, dass alle dieselbe Constitution besitzen und also auch in einem Molecül des Essigsäureanhydrids zwei Atome des Radicals Acetyl vorkommen.

Ausser der in vorstehenden Gleichungen angedeuteten Methode zur Darstellung der Anhydride bedient man sich noch anderer, die häufig bequemer sind:

Man erhitzt 1 Molecül Phosphoroxychlorid mit 6 Molecülen eines trocknen (Natrium- oder Kalium-) Salzes der Säure, wobei die Bildung in zwei Phasen vor sich geht:

1. $3\,C_2H_3KO_2 + PCl_3O = 3\,C_2H_3O, Cl + PK_3O_4;$
   Essigsaures Kalium. Chloracetyl.

2. $3\,C_2H_3KO_2 + 3\,C_2H_3O, Cl = 3\,C_4H_6O_3 + KCl.$
   Essigsäureanhydrid.

Oder man unterwirft ein Anhydrid mit zwei verschiedenen Säureradicalen der Destillation:

$$2\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_7H_5O\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_7H_5O\end{matrix}\right\}O.$$

Acetyl-Benzoyl-Anhydrid. Essigsäureanhydrid. Benzoesäureanhydrid.

Statt das isolirte Anhydrid zu erhitzen, kann auch unmittelbar eine Mischung von gleichen Molecülen des Salzes und des Chlorürs, z. B. essigsaures Kalium und Chlorbenzoyl, destillirt werden.

Gehört das Anhydrid zu den leichter flüchtigen, wie das der Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure und Valeriansäure, so wird das Gemisch des Salzes mit dem Chlorür oder Phosphoroxychlorid der Destillation unterworfen; besitzt es dagegen einen sehr hohen Siedepunkt, oder lässt es sich nicht unzersetzt destilliren, so wird die Mischung nur

bis zur Bildung des Anhydrids erhitzt, dieses dann mit wasser- und weingeistfreiem Aether dem Rückstande entzogen und aus der ätherischen Lösung durch Verdunsten des Aethers gewonnen.

Ausser den §. 33 angegebenen Zersetzungen ist hier noch hinzuzufügen, dass die Anhydride mit Bariumhyperoxyd eigenthümliche Hyperoxyde bilden, z. B.:

$$C_4H_6O_3 + Ba_2O_2 = \underset{\text{Acetylhyperoxyd.}}{C_4H_6O_4} + Ba_2O.$$

§. 124. Ameisensäureanhydrid ist noch unbekannt; versucht man es z. B. durch Erhitzen des Chlorbenzoyls mit ameisensaurem Natrium darzustellen, so erfolgt die Zersetzung nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Ameisensaures Natrium.}}{CHNaO_2} + \underset{\text{Chlorbenzoyl.}}{C_7H_5O, Cl} = NaCl + CO + \underset{\text{Benzoesäure.}}{C_7H_6O_2}.$$

Essigsäureanhydrid, $\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\}O$. Von Gerhardt 1852 entdeckt. (Ann. 82, 127; 87, 149.) — In einer tubulirten Retorte übergiesst man 3 Th. entwässertes und gepulvertes essigsaures Natrium mit 1 Th. Phosphoroxychlorid, erhitzt so lange noch eine farblose Flüssigkeit übergeht und rectificirt das Destillat über wenig essigsaurem Natrium. Durch Destillation mit eingesenktem Thermometer scheidet man das vollkommen reine Anhydrid ab, welches bei 138° übergeht

Das Essigsäureanhydrid ist ein farbloses, leicht bewegliches und stark nach Essigsäure riechendes Liquidum, das in Wasser untersinkt, aber nach einiger Zeit von demselben in Essigsäure übergeführt und gelöst wird; dieselbe Umsetzung findet an feuchter Luft Statt, daher das Anhydrid in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden muss. — Phosphorchlorid bildet mit dem Essigsäureanhydrid Chloracetyl und Phosphoroxychlorid. Kalium löst sich darin unter Wasserstoffentwickelung, es entsteht ein angenehm ätherisch riechendes Oel und eine Verbindung von Essigsäureanhydrid mit essigsaurem Kalium. Zink wirkt bei 100° ähnlich ein. — Die Verbindung von Essigsäureanhydrid mit essigsaurem Kalium, $2\,C_2H_3KO_2, C_4H_6O_3$, erhält man in grösster Menge beim Auflösen von geschmolzenem essigsaurem Kalium in dem Anhydrid bei Siedhitze; sie besteht aus farblosen, in Wasser leicht löslichen Nadeln, die beim Erhitzen in Essigsäureanhydrid und essigsaures Kalium zerfallen.

Schwefelphosphor verwandelt das Essigsäureanhydrid unter starker Wärmeentwickelung in Thiacetsäureanhydrid, $\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\}S$, eine der Thiacetsäure ähnliche Flüssigkeit, die bei 121° siedet und von Wasser in Thiacetsäure und Essigsäure zersetzt wird. (Kekulé, Ann. 90, 312.)

Beim allmäligen Vermischen äquivalenter Mengen Essigsäureanhydrid und Bariumhyperoxyd in wasserfreiem Aether scheidet sich essigsaures Barium ab und das Filtrat lässt beim Verdunsten eine zähe

Flüssigkeit, Acetylhyperoxyd, $\text{Є}_4H_6\Theta_4$, zurück, die mit Wasser gewaschen wird; sie schmeckt stechend, explodirt heftig beim Erhitzen, entfärbt Indigosolution, oxydirt Manganoxydul und verwandelt sich beim Uebergiessen mit Barytwasser in essigsaures Barium und Bariumhyperoxyd. (Brodie, Ann. 108, 81.)

Propionsäureanhydrid, $\left.\begin{array}{l}\text{Є}_3H_5\Theta\\ \text{Є}_3H_5\Theta\end{array}\right\}\Theta$, ist eine farblose, mit Wasser nicht mischbare, der Valerianawurzel ähnlich riechende Flüssigkeit. (Uslar und Limpricht, Ann. 94, 322.)

Buttersäureanhydrid, $\left.\begin{array}{l}\text{Є}_4H_7\Theta\\ \text{Є}_4H_7\Theta\end{array}\right\}\Theta$, ist farblos, leicht beweglich und riecht dem Buttersäureäther ähnlich. (Gerhardt, Ann. 87, 155.)

Valeriansäureanhydrid, $\left.\begin{array}{l}\text{Є}_5H_9\Theta\\ \text{Є}_5H_9\Theta\end{array}\right\}\Theta$, ist ein leicht bewegliches, nicht unangenehm nach Aepfeln riechendes Liquidum, das sich bei der Destillation etwas zersetzt. (Chiozza, Ann. 84, 106.)

Capronsäureanhydrid, $\left.\begin{array}{l}\text{Є}_6H_{11}\Theta\\ \text{Є}_6H_{11}\Theta\end{array}\right\}\Theta$, riecht nach Cocosnussöl. (Chiozza, Ann. 86, 259.)

Oenanthsäureanhydrid, $\left.\begin{array}{l}\text{Є}_7H_{13}\Theta\\ \text{Є}_7H_{13}\Theta\end{array}\right\}\Theta$, ist ölig, riecht in der Kälte nach ranziger Butter, beim Erwärmen aromatisch. (Malerba, Ann. 91, 102.)

Caprylsäureanhydrid, $\left.\begin{array}{l}\text{Є}_8H_{15}\Theta\\ \text{Є}_8H_{15}\Theta\end{array}\right\}\Theta$. — Ein leicht bewegliches Oel, das widerlich riecht, beim Erhitzen zum Husten reizende Dämpfe ausstösst, mit Wasser ohne Zersetzung gekocht werden kann, an feuchter Luft aber oder in Berührung mit Alkalien in Capronsäure übergeht. (Chiozza, Ann. 85, 229.)

Pelargonsäureanhydrid, $\left.\begin{array}{l}\text{Є}_9H_{17}\Theta\\ \text{Є}_9H_{17}\Theta\end{array}\right\}\Theta$, ist ein farbloses Oel, welches in der Kälte schwach nach ranziger Butter, beim Kochen mit Wasser angenehm weinartig riecht. (Chiozza, Ann. 85, 231.)

Myristinsäureanhydrid, $\left.\begin{array}{l}\text{Є}_{12}H_{23}\Theta\\ \text{Є}_{12}H_{23}\Theta\end{array}\right\}\Theta$. — Es ist eine fettartige, kaum krystallinische Masse, die bei gelindem Erhitzen unangenehm riechende Dämpfe ausstösst und von kochender Kalilauge nur schwierig in das Kaliumsalz verwandelt wird. (Chiozza und Malerba.)

Zusammengesetzte Aether, $\left.\begin{matrix}C_n H_{2n-1} O\\ C_n H_{2n+1}\end{matrix}\right\} O$.

§. 125.

Methyläther.

	Formel und Gewicht eines Moleculs.		Schmelzpunkt.	Siedepunkt (ber.).	Spec. Gewicht	Spec. Gew. d. Dampfes (ber.).	Spec. Volumen (ber.).
Ameisensäure-Methyläther	$\left.\begin{matrix}C H O\\ C H_3\end{matrix}\right\} O$	60		36°	0,9984 bei 0°	2,08	64
Essigsäure-Methyläther	$\left.\begin{matrix}C_2 H_3 O\\ C H_3\end{matrix}\right\} O$	72		55°	0,9328 bei 0°	2,49	86
Buttersäure-Methyläther	$\left.\begin{matrix}C_4 H_7 O\\ C H_3\end{matrix}\right\} O$	102		93°	0,9091 bei 0°	3,53	130
Valeriansäure-Methyläther	$\left.\begin{matrix}C_5 H_9 O\\ C H_3\end{matrix}\right\} O$	116		112°	0,896 bei 0°	4,02	152
Capronsäure-Methyläther	$\left.\begin{matrix}C_6 H_{11} O\\ C H_3\end{matrix}\right\} O$	130		131°		4,50	174
Caprylsäure-Methyläther	$\left.\begin{matrix}C_8 H_{15} O\\ C H_3\end{matrix}\right\} O$	158		169°	0,882 bei ?	5,47	218
Stearinsäure-Methyläther	$\left.\begin{matrix}C_{18} H_{35} O\\ C H_3\end{matrix}\right\} O$	298	85° ?				
Arachinsäure-Methyläther	$\left.\begin{matrix}C_{20} H_{39} O\\ C H_3\end{matrix}\right\} O$	338	54°—54°,5				

Aethyläther.

	Formel und Gewicht eines Moleculs.		Schmelzpunkt.	Siedepunkt (ber.).	Spec. Gewicht	Spec. Gew. d. Dampfes (ber.).	Spec. Volumen (ber.).
Ameisensäure-Aethyläther	$\left.\begin{matrix}C H O\\ C_2 H_5\end{matrix}\right\} O$	74		55°	0,9394 bei 0°	2,49	86
Essigsäure-Aethyläther	$\left.\begin{matrix}C_2 H_3 O\\ C_2 H_5\end{matrix}\right\} O$	88		74°	0,9105 bei 0°	3,04	108
Propionsäure-Aethyläther	$\left.\begin{matrix}C_3 H_5 O\\ C_2 H_5\end{matrix}\right\} O$	102		93°	0,9231 bei 0°	3,53	130
Buttersäure-Aethyläther	$\left.\begin{matrix}C_4 H_7 O\\ C_2 H_5\end{matrix}\right\} O$	116		112°	0,9041 bei 0°	4,02	152
Valeriansäure-Aethyläther	$\left.\begin{matrix}C_5 H_9 O\\ C_2 H_5\end{matrix}\right\} O$	130		131°	0,8829 bei 0°	4,50	174
Capronsäure-Aethyläther	$\left.\begin{matrix}C_6 H_{11} O\\ C_2 H_5\end{matrix}\right\} O$	144		150°	0,882	4,93	196
Oenanthylsäure-Aethyläther	$\left.\begin{matrix}C_7 H_{13} O\\ C_2 H_5\end{matrix}\right\} O$	158		169°		5,47	218
Caprylsäure-Aethyläther	$\left.\begin{matrix}C_8 H_{15} O\\ C_2 H_5\end{matrix}\right\} O$	172		188°	0,8738 bei 15°	5,95	240
Pelargonsäure-Aethyläther	$\left.\begin{matrix}C_9 H_{17} O\\ C_2 H_5\end{matrix}\right\} O$	186		207°	0,86	6,44	262
Caprinsäure-Aethyläther	$\left.\begin{matrix}C_{10} H_{19} O\\ C_2 H_5\end{matrix}\right\} O$	200		226°	0,862	6,93	284

	Formel und Gewicht eines Moleculs.	Schmelzpunkt.	Siedepunkt (ber.).	Spec. Gewicht.	Spec. Gew. d. Dampfes (ber.).	Spec. Volumen (ber.).
Laurinsäure-Aethyläther	$\left.\begin{matrix}C_{12}H_{23}O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ 228	— 10°	264°	0,86 bei 20°	7,89	306
Myristinsäure-Aethyläther . . .	$\left.\begin{matrix}C_{14}H_{27}O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ 256			0,864		
Palmitinsäure-Aethyläther . . .	$\left.\begin{matrix}C_{16}H_{31}O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ 284	24°,2				
Stearinsäure-Aethyläther	$\left.\begin{matrix}C_{18}H_{35}O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ 312	33°,7				
Arachinsäure-Aethyläther . . .	$\left.\begin{matrix}C_{20}H_{39}O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ 340	50°				
Cerotinsäure-Aethyläther	$\left.\begin{matrix}C_{27}H_{53}O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ 438	59°—60°				

Amyläther.

	Formel und Gewicht eines Moleculs.	Schmelzpunkt.	Siedepunkt (ber.).	Spec. Gewicht.	Spec. Gew. d. Dampfes (ber.).	Spec. Volumen (ber.).
Ameisensäure-Amyläther	$\left.\begin{matrix}CHO\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}O$ 116		112°	0,8945 bei 0°	4,02	152
Essigsäure-Amyläther	$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}O$ 130		131°	0,8837 bei 0°	4,50	174
Propionsäure-Amyläther	$\left.\begin{matrix}C_3H_5O\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}O$ 144		155°		4,98	196
Buttersäure-Amyläther	$\left.\begin{matrix}C_4H_7O\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}O$ 158		176°		5,47	218
Valeriansäure-Amyläther	$\left.\begin{matrix}C_5H_9O\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}O$ 172		188°	0,8793 bei 0°	5,95	240
Capronsäure-Amyläther	$\left.\begin{matrix}C_6H_{11}O\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}O$ 186		207°		6,44	262
Palmitinsäure-Amyläther	$\left.\begin{matrix}C_{16}H_{31}O\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}O$ 326	13,5				
Stearinsäure-Amyläther	$\left.\begin{matrix}C_{18}H_{35}O\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}O$ 354	25,5				
Arachinsäure-Amyläther	$\left.\begin{matrix}C_{20}H_{39}O\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}O$ 382	45				

Bei Berechnung der Siedepunkte ist von der Annahme ausgegangen, dass ein Methyläther um 63° niedriger, ein Aethyläther um 44° niedriger und ein Amyläther um 13° höher siedet als die Säure, deren Radical im Aether vorkommt. Der Siedepunkt der Essigsäure ist 118°, die Siedepunkte der drei Essigsäureäther sind also 55°, 74° und 131°; für die übrigen Aether ist dann der Siedepunkt durch Addition oder Subtraction von x 19° für $x\,CH_2$ Zusammensetzungsdifferenz festgestellt. (§. 23.)

Von den zusammengesetzten Aethern lösen sich nur die mit niedrigstem Kohlenstoffgehalt in Wasser, und auch nicht in jedem Verhältniss; in Weingeist und Aether sind alle leicht löslich. Die meisten

sind ausgezeichnet durch einen angenehmen Geruch, daher viele Anwendung zur Darstellung der sogenannten Fruchtessenzen finden.

Zur Darstellung der unzersetzt flüchtigen zusammengesetzten Aether destillirt man in der Regel ein Gemisch des Alkohols und Schwefelsäure mit einem Salz der Säure; z. B. zur Darstellung des Essigsäure-Aethyläthers essigsaures Natrium mit Weingeist und Schwefelsäure. Die Schwefelsäure hat hier nicht nur den Zweck, die Säure aus dem Salze in Freiheit zu setzen, sondern begünstigt noch dadurch, dass sie mit dem Weingeist Aethylschwefelsäure bildet, welche sich mit der Essigsäure leicht zu Schwefelsäure und Essigäther umsetzt, die Bildung des letztern in hohem Grade:

$$\underset{\text{Aethylschwefelsäure.}}{SH(C_2H_5)O_4} + \underset{\text{Essigsäure.}}{C_2H_4O_2} = S_2H_2O_4 + \underset{\text{Essigäther.}}{C_2H_3(C_2H_5)O_2}.$$

Zur Reinigung des zusammengesetzten Aethers schüttelt man das Destillat mit Wasser, fügt Soda hinzu, um etwa vorhandene freie Säure zu neutralisiren, wäscht den abgehobenen säurefreien Aether mehrere Mal mit Wasser, trocknet ihn durch Stehenlassen über Chlorcalcium und unterwirft endlich den abgegossenen Aether der Destillation mit eingesenktem Thermometer.

Zur Darstellung der nicht unzersetzt flüchtigen Aether wird die Säure mit dem Alkohol übergossen, Salzsäuregas hindurchgeleitet und 24 Stunden bei Seite gestellt; das aus dem Alkohol und der Salzsäure entstehende Chlorür beschleunigt auch hier wieder die Bildung des zusammengesetzten Aethers:

$$\underset{\text{Chloräthyl.}}{C_2H_5Cl} + \underset{\text{Palmitinsäure.}}{C_{16}H_{32}O_2} = \underset{\text{Palmitinsäure-Aethyläther.}}{C_{16}H_{31}(C_2H_5)O_2} + HCl.$$

Der zusammengesetzte Aether wird durch Vermischen mit Wasser abgeschieden, mit Soda von beigemengter Säure, mit Wasser von allen in diesem löslichen Substanzen befreit und wenn er flüssig ist unter einer Glocke neben Schwefelsäure zum Trocknen gestellt, wenn er fest ist durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt.

Aus den Aethern lassen sich durch Destillation mit Schwefelsäure und einer fetten Säure die zusammengesetzten Aether erhalten. Wird z. B. Aethyläther mit Schwefelsäure und Buttersäure erhitzt, so geht bei 170° unter Schwärzung des Gemisches und Entwickelung von Elaylgas Buttersäure-Aethyläther in reichlicher Menge über.

Die übrigen Methoden zur Darstellung der zusammengesetzten Aether — aus dem Jodür des Alkohols und dem Silbersalz der Säure, aus dem Alkohol und dem Chlorür oder Anhydrid der Säure, aus dem trocknen Salz der Säure und dem ätherschwefelsauren Salze — kommen bei den zusammengesetzten Aethern der fetten Säuren selten in Anwendung.

Die Zerlegung der zusammengesetzten Aether unter Aufnahme von Wasser in die Säuren und den Alkohol:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + H_2O = C_2H_4O_2 + C_2H_6O$$

Essigsäure-Aethyläther. Essigsäure. Weingeist.

erfolgt zuweilen schon bei längerer Berührung des Aethers mit Wasser; beschleunigt wird sie durch Kochen mit Alkalien, namentlich mit einer weingeistigen Lösung derselben. Bei der Destillation geht dann der gebildete Alkohol über, während der Rückstand das Kaliumsalz der Säure enthält.

Starke Säuren bewirken ebenfalls die Zerlegung der zusammengesetzten Aether. Destillirt man z. B. Essigäther mit Salzsäure, so entweicht Chloräthyl; erwärmt man ihn mit concentrirter Schwefelsäure, so bildet sich Aethylschwefelsäure.

Chlor substituirt in den zusammengesetzten Aethern den Wasserstoff. Bei langdauernder Einwirkung des Chlors, zuletzt im Sonnenlichte und in höherer Temperatur, vertauschen viele allen Wasserstoff gegen Chlor und verwandeln sich in Perchloräther. (Ueber die Eigenschaften der zusammengesetzten Aether vergl. man noch §. 33.)

Methyläther.

§. 126. Ameisensäure-Methyläther, $\left.\begin{matrix}CHO\\CH_3\end{matrix}\right\}O$. (Dumas und Peligot, Ann. 15, 35.) — Er wird durch Destillation des ameisensauren Natriums mit Schwefelsäure-Methyläther gewonnen und ist eine angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit.

Chlor wirkt im Sonnenlichte sehr langsam darauf ein und bildet unter anderen Producten eine stechend riechende, zwischen 180° und 185° siedende Flüssigkeit, den Perchlorameisensäure-Methyläther, $C_2Cl_4O_2$; sein spec. Gew. ist bei 12° 1,724. Leitet man dessen Dämpfe durch ein auf 350° erhitztes Rohr, so entsteht Carbonylchlorür — $C_2Cl_4O_2 = 2\,CCl_2O$. — Mit Weingeist bildet sich Chlorkohlensäure-Aethyläther, mit Ammoniak Trichloracetamid und andere Producte. (Cahours, Ann. 64, 315.)

Chlorameisensäure-Methyläther (Chlorkohlensäure-Methyläther), $\left.\begin{matrix}CClO\\CH_3\end{matrix}\right\}O$, entsteht bei Einwirkung des Carbonylchlorürs auf Methylalkohol und ist ein farbloses, penetrant riechendes Oel, das unter 100° siedet und schwerer als Wasser ist. (Dumas und Peligot. Vergl. Carbonylchlorür.)

Essigsäure-Methyläther, $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\CH_3\end{matrix}\right\}O$. (Dumas und Peligot, Ann. 15, 34.) — Er findet sich in rohem Holzgeist und wird durch Destillation eines essigsauren Salzes mit Holzgeist und Schwefelsäure gewonnen. Angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit, die sich in Wasser, Weingeist und Holzgeist löst. — Chlor (Malaguti, Ann. 32, 39) verwandelt den Essigsäure-Methyläther zuerst in $C_3H_4Cl_2O_2$, ein

bei 148⁰ unter Zersetzung siedendes Liquidum von 1,261 spec. Gew. bei 16⁰, das von Wasser langsam, von Alkalien schneller in Ameisensäure, Essigsäure und Salzsäure zerlegt wird:

$$C_3H_4Cl_2O_2 + 2H_2O = CH_2O_2 + C_2H_4O_2 + 2HCl.$$

Im Sonnenlichte substituirt das Chlor allen Wasserstoff und es entsteht Perchloressigsäure-Methyläther, $C_3Cl_6O_2$ (Cloez, J. f. prakt. Ch. 37, 345), welcher isomerisch, wahrscheinlich auch identisch, mit dem Perchlorameisensäure-Aethyläther ist. Beide sind farblose, penetrant riechende Flüssigkeiten, von 1,696 spec. Gew. bei 18⁰, die bei 200⁰ unter theilweiser Zersetzung sieden, sich mit Wasser oder Alkalien in Salzsäure, Kohlensäure und Trichloressigsäure zerlegen:

$$C_3Cl_6O_2 + 2H_2O = 3HCl + CO_2 + C_2HCl_3O_2;$$

sich mit Ammoniak in Salmiak, kohlensaures Ammonium und Trichloracetamid, mit Weingeist in Salzsäure, Trichloressigsäure-Aethyläther und Chlorkohlensäure-Aethyläther verwandeln:

$$C_3Cl_6O_2 + 2C_2H_6O = 2HCl + C_2Cl_3(C_2H_5)O_2 + C(C_2H_5)ClO_2,$$

und in Dampfform durch ein rothglühendes Rohr geleitet in Trichloracetylchlorür und Carbonylchlorür zerfallen:

$$C_3Cl_6O_2 = C_2Cl_4O + COCl_2.$$

Bromessigsäure-Methyläther (Bromglycolsäure-Methyläther), $\left.\begin{matrix}C_2H_2BrO\\CH_3\end{matrix}\right\}O$. (Perkin und Duppa, Ann. 108, 109.) — Farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit, deren Dampf Auge und Nase stark angreift und die bei etwa 144⁰ unter theilweiser Zersetzung siedet.

Buttersäure-Methyläther, $\left.\begin{matrix}C_4H_7O\\CH_3\end{matrix}\right\}O$. (Fordos und Gélis.) — Er ist eine nach Reinetten riechende, kaum in Wasser lösliche Flüssigkeit.

Valeriansäure-Methyläther, $\left.\begin{matrix}C_5H_9O\\CH_3\end{matrix}\right\}O$. (Kopp, Ann. 55, 185.) — Riecht nach Holzgeist und Valeriansäure.

Capronsäure-Methyläther, $\left.\begin{matrix}C_5H_{11}O\\CH_3\end{matrix}\right\}O$. (Fehling, Ann. 53, 407.) — Unangenehm riechende Flüssigkeit.

Caprylsäure-Methyläther, $\left.\begin{matrix}C_8H_{15}O\\CH_3\end{matrix}\right\}O$. (Fehling, Ann. 53, 399.) — Aromatisches Oel.

Arachinsäure-Methyläther, $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{39}O\\CH_3\end{matrix}\right\}O$. (Caldwell, Ann. 101, 38.) — Perlmutterglänzende Schuppen.

Aethyläther.

§. 127. Ameisensäure-Aethyläther, $\left.\begin{matrix}CHO\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$. — Von Buchholz 1782 entdeckt. Ein ameisensaures Salz wird mit Weingeist und Schwefelsäure oder ein Gemenge von (10 Th.) Stärke, (37 Th.) Braunstein, (30 Th.) Schwefelsäure, (15 Th.) Wasser und (15 Th.) Weingeist destillirt, das Destillat mit Kalkmilch von freier Säure, mit Chlorcalcium vom Wasser befreit und mit eingesenktem Thermometer rectificirt.

Wird die Aethyloxalsäure mit Glycerin erhitzt, so zerlegt sie sich in Ameisensäure-Aethyläther und Kohlensäure (Church, Ann. 100, 256):

$$\underset{\text{Aethyloxalsäure.}}{C_2H(C_2H_5)O_4} = CH(C_2H_5)O_2 + CO_2;$$

diese Bildung entspricht der der Ameisensäure aus Oxalsäure und Glycerin. (§. 114.) — Der Ameisensäure-Aethyläther ist farblos, riecht stark nach Pfirsichkernen und löst sich in 9 Th. Wasser von 18°; er wird in den Rumfabriken verwendet.

Die durch Einwirkung des Chlors auf diesen Aether erhaltenen Substitutionsproducte sind der Bichloräther, $C_3H_4Cl_2O_2$ — (Malaguti, Ann. 32, 39) —, eine ölige, nicht ohne Zersetzung destillirbare Flüssigkeit von 1,261 spec. Gew. bei 16°, welche sich mit Kalihydrat zerlegt:

$$C_3H_4Cl_2O_2 + 2KHO = 2HCl + \underset{\substack{\text{Essigsaures}\\ \text{Kalium.}}}{C_2H_3KO_2} + \underset{\substack{\text{Ameisensaures}\\ \text{Kalium.}}}{CHKO_2};$$

und, wenn die Einwirkung des Chlors durch das Sonnenlicht unterstützt wird, der Perchloräther, $C_3Cl_6O_2$, welcher identisch mit dem Perchloressigsäure-Methyläther ist. (§. 126.)

Chlorameisensäure-Aethyläther (Chlorkohlensäure-Aethyläther), $\left.\begin{matrix}CClO\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$. — Farbloses, erstickend riechendes und die Augen zu Thränen reizendes Liquidum, dessen spec. Gew. bei 15° 1,139 und dessen Dampfdichte 3,74 ist; es siedet bei 94°. Von Wasser wird es nicht in der Kälte, wohl aber in der Wärme zersetzt. (Vergl. Carbonylchlorür.)

Essigsäure-Aethyläther, $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$. — Von Lauragais 1759 entdeckt. — Man destillirt ein Gemisch von (10 Th.) essigsaurem Natrium, (15 Th.) Schwefelsäure und (6 Th.) 85procentigem Weingeist, befreit das Destillat durch wiederholtes Schütteln mit wenig Wasser vom Weingeist und reinigt dann, wie früher (§. 125) angegeben wurde. — Der Essigäther riecht angenehm erfrischend, löst sich in 9 Th. Wasser und wird bei längerer Berührung damit sauer. Mit Chlorcalcium bildet er eine krystallisirende Verbindung, die schon bei 100° den Essigäther abgiebt.

Chlor wirkt heftig auf den Essigäther ein und bildet nach der Dauer der Einwirkung $C_4H_6Cl_2O_2$, $C_4H_5Cl_3O_2$, $C_4H_4Cl_4O_2$, $C_4H_3Cl_5O_2$, $C_4H_2Cl_6O_2$, $C_4HCl_7O_2$ und $C_4Cl_8O_2$; von diesen

ist nur die Verbindung $Ɛ_4 H Cl_7 Θ_2$ einmal krystallisirt erhalten; die übrigen sind ölförmige, zum Theil unter Zersetzung siedende Flüssigkeiten. — Das erste Product, $Ɛ_4 H_6 Cl_2 Θ_2$, entsteht vorzugsweise, wenn im Schatten durch Essigäther, zuletzt bei 100°, trocknes Chlorgas geleitet wird; es ist eine farblose, pfeffermünzartig riechende Flüssigkeit, die bei 120° bis 125° siedet, bei 11° das spec. Gew. 1,344 besitzt und von Barytwasser unter Wärmeentwickelung in Chloroform und braune, harzige Producte zerlegt wird. (Schillerup, Ann. 111, 129.) — Der Perchloressigäther, $Ɛ_4 Cl_8 Θ_2$, der bei sehr langandauerndem Einleiten von Chlor in die anderen Substitutionsproducte bei 110° und im stärksten Sonnenlichte entsteht, ist ein durchdringend riechendes Oel von 1,79 spec. Gew. bei 25°; es zerlegt sich bei 245° in Trichloracetylchlorür — $Ɛ_4 Cl_8 Θ_2 = 2\, Ɛ_2 Cl_4 Θ$ — und verhält sich gegen Wasser, Kalilauge, Ammoniak und Weingeist, wie diese letzte Verbindung. (§. 132.) (Malaguti, Ann. 32, 38. Leblanc, J. f. prakt. Ch. 32, 80. Cloez, ibid. 37, 343.)

Absoluter Weingeist zersetzt sich unter sehr starker Wärmeentwickelung mit dem Chlorür der Essigsäure (Glycolchlorür), $Ɛ_2 H_2 Cl Θ, Cl$, in Salzsäure und Chloressigäther, $Ɛ_2 H_2 Cl (Ɛ_2 H_5) Θ_2$, eine ätherartig riechende Flüssigkeit, die schwerer als Wasser und unlöslich darin ist und bei 143°,5 siedet. (Willm, Ann. 102, 109.)

Bei Destillation von Weingeist und Schwefelsäure mit einem trichloressigsauren Salze geht der Trichloressigäther, $Ɛ_2 Cl_3 (Ɛ_2 H_5) Θ_2$, über, der nach Pfeffermünze riecht, bei 164° siedet, das spec. Gew. 1,367 besitzt und nicht identisch mit der durch Einwirkung des Chlors auf Essigäther entstehenden isomerischen Verbindung ist; diese letztere liefert beim Kochen mit Kalilauge Chlorkalium und andere Kaliumsalze, aber kein trichloressigsaures Kalium, jener wird von Kalilauge in Weingeist und trichloressigsaures Kalium zerlegt. (Dumas, Ann. 32, 112.)

Bromessigsäure-Aethyläther (Bromglycolsäure-Aethyläther), $\left.\begin{matrix}Ɛ_2 H_2 Br Θ\\ Ɛ_2 H_5\end{matrix}\right\} Θ$. (Perkin und Duppa, Ann. 108, 110.) — Er ist farblos, greift Nase und Augen stark an und siedet bei 159° unter Zersetzung. — Dibromessigsäure-Aethyläther, $\left.\begin{matrix}Ɛ_2 H Br_2 Θ\\ Ɛ_2 H_5\end{matrix}\right\} Θ$, gleicht voriger Verbindung.

Thiacetsäure-Aethyläther, $\left.\begin{matrix}Ɛ_2 H_3 Θ\\ Ɛ_2 H_5\end{matrix}\right\} S$ (Kekulé, Ann. 90, 313), ist eine bei etwa 80° siedende Flüssigkeit, die bei Einwirkung des Schwefelphosphors auf Essigäther entsteht.

Propionsäure-Aethyläther, $\left.\begin{matrix}Ɛ_3 H_5 Θ\\ Ɛ_2 H_5\end{matrix}\right\} Θ$ (Gottlieb, Ann. 52, 127. Limpricht und Uslar, Ann. 94, 322). — Chlorpropionsäure-Aethyläther (Chlormilchsäure-Aethyläther), $\left.\begin{matrix}Ɛ_3 H_4 Cl Θ\\ Ɛ_2 H_5\end{matrix}\right\} Θ$. Das aus

milchsaurem Calcium und Phosphorchlorid erhaltene Destillat von Phosphoroxychlorid und Chlorlactyl wird mit Alkohol behandelt und durch Zusatz von Wasser der Chlorpropionsäure-Aethyläther gefällt, der eine aromatisch riechende Flüssigkeit von 1,097 spec. Gew. bei 0° ist und bei 143° siedet (Wurtz, Ann. 107, 194. Ulrich, Ann. 109, 272). — Buttersäure-Aethyläther, $\left.\begin{matrix}\text{Є}_4H_7\Theta\\ \text{Є}_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$ (Pelouze und Gélis, Ann. 47, 241); Valeriansäure-Aethyläther, $\left.\begin{matrix}\text{Є}_5H_9\Theta\\ \text{Є}_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$ (Otto, Ann. 25, 62; 27, 225. Kopp, Ann. 55, 187); Capronsäure-Aethyläther, $\left.\begin{matrix}\text{Є}_6H_{11}\Theta\\ \text{Є}_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$ (Lerch, Ann. 49, 222. Fehling, Ann. 53, 407); sind angenehm riechende Flüssigkeiten, die aus den Säuren oder ihren Salzen durch Destillation mit Weingeist und Schwefelsäure gewonnen werden.

Oenanthylsäure-Aethyläther, $\left.\begin{matrix}\text{Є}_7H_{13}\Theta\\ \text{Є}_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$ (Tilley, Ann. 39, 162), besitzt in hohem Grade das Aroma des Weins. — Caprylsäure-Aethyläther, $\left.\begin{matrix}\text{Є}_8H_{15}\Theta\\ \text{Є}_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$ (Fehling, Ann. 53, 399), riecht nach Ananas.

Pelargonsäure-Aethyläther, $\left.\begin{matrix}\text{Є}_9H_{17}\Theta\\ \text{Є}_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$ (Cahours 1850), entsteht beim Einleiten von Salzsäuregas in eine weingeistige Lösung der Pelargonsäure. — Das eigenthümliche Bouquet des Weins soll von einem dem Pelargonsäureäther isomerischen oder identischen Aether, dem Oenanthäther, herrühren (Pelouze und Liebig, Ann. 19, 241. Delffs, Ann. 80, 290); er wird aus der Weinhefe durch Destillation mit Wasser gewonnen, schmeckt unangenehm, siedet bei 224° und zerlegt sich mit Kalilauge in Weingeist und Oenanthsäure. Die Oenanthsäure ist farblos, bei 13°,2 butterartig, ohne Geruch und Geschmack und soll unter Zersetzung sieden.

Caprinsäure-Aethyläther, $\left.\begin{matrix}\text{Є}_{10}H_{19}\Theta\\ \text{Є}_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$ (Rowney, Ann. 79, 243), und Laurinsäure-Aethyläther, $\left.\begin{matrix}\text{Є}_{12}H_{23}\Theta\\ \text{Є}_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$ (Görgey, Ann. 66, 306), sind noch ölförmig bei 0°; Myristinsäure-Aethyläther, $\left.\begin{matrix}\text{Є}_{14}H_{27}\Theta\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$ (Playfair, Ann. 37, 152. Heintz, Ann. 92, 292); Palmitinsäure-Aethyläther, $\left.\begin{matrix}\text{Є}_{16}H_{31}\Theta\\ \text{Є}_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$ (Fremy, Ann. 36, 44. Heintz, Ann. 88, 299); Stearinsäure-Aethyläther, $\left.\begin{matrix}\text{Є}_{18}H_{35}\Theta\\ \text{Є}_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$ (Redtenbacher, Stenhouse, Heintz; vergl. Literatur der Stearinsäure);

Arachinsäure-Aethyläther, $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{39}\Theta\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$ (Gössmann, Ann. 89, 9. Gössmann und Scheven, Ann. 97, 261), und Cerotinsäure-Aethyläther, $\left.\begin{matrix}C_{27}H_{53}\Theta\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$ (Brodie, Ann. 67, 180), schmelzen erst über 0°. Alle diese Aether sind am leichtesten durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in eine weingeistige Lösung der Säure darzustellen.

Butyläther.

§. 128. Essigsäure-Butyläther, $\left.\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\ C_4H_9\end{matrix}\right\}\Theta$. — Er wurde von Wurtz (Ann. 93, 121) aus essigsaurem Silber und Jodäthyl dargestellt und ist eine sehr angenehm riechende, bei 114° siedende Flüssigkeit, deren spec. Gew. bei 16° 0,8845 ist.

Amyläther.

§. 129. Ameisensäure-Amyläther, $\left.\begin{matrix}CH\Theta\\ C_5H_{11}\end{matrix}\right\}\Theta$. (Kopp, Ann. 55, 183.) — Angenehm nach Obst riechende Flüssigkeit.

Chlorameisensäure-Amyläther (Chlorkohlensäure-Amyläther), $\left.\begin{matrix}CCl\Theta\\ C_5H_{11}\end{matrix}\right\}\Theta$. — Er ist eine stechend riechende Flüssigkeit, die sich bei der Destillation unter Abscheidung von Kohle in Kohlensäure, Salzsäure und Kohlensäure-Amyläther zerlegt. (Vergl. Carbonylchlorür.)

Essigsäure-Amyläther, $\left.\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\ C_5H_{11}\end{matrix}\right\}\Theta$. (Cahours, Ann. 37, 167. Kopp, Ann. 55, 187.) — Aetherisch riechende Flüssigkeit, die in der Parfümerie zum sogenannten Birnöl benutzt wird. Chlor verwandelt ihn im Schatten, wenn zuletzt auf 100° erwärmt wird, in $C_7H_{12}Cl_2\Theta_2$, ein dünnes, bei 150° sich zersetzendes Oel, das mit Chlor im Sonnenlichte behandelt kleine Krystallnadeln liefert.

Bromessigsäure-Amyläther (Bromglycolsäure-Amyläther), $\left.\begin{matrix}C_2H_2Cl\Theta\\ C_5H_{11}\end{matrix}\right\}\Theta$ (Perkin und Duppa, Ann. 108, 110), ist eine ölige bei 207° unter theilweiser Zersetzung siedende Flüssigkeit, welche in der Kälte angenehm riecht, in der Wärme Nase und Augen heftig reizt.

Propionsäure-Amyläther, $\left.\begin{matrix}C_3H_5\Theta\\ C_5H_{11}\end{matrix}\right\}\Theta$, riecht nach Ananas; Buttersäure-Amyläther, $\left.\begin{matrix}C_4H_7\Theta\\ C_5H_{11}\end{matrix}\right\}\Theta$; Valeriansäure-Amyl-

äther, $\left.\begin{matrix}C_5H_9O\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}O$ (Balard, Ann. 42, 311), wird als Nebenproduct bei Darstellung der Valeriansäure oder des Valeraldehyds aus Fuselöl und chromsaurem Kalium und Schwefelsäure gewonnen und dient in der Parfümerie zur Bereitung des Aepfelöls; Capronsäure-Amyläther, $\left.\begin{matrix}C_6H_{11}O\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}O$ (Brazier und Gossleth, Ann. 75, 249), entsteht beim Kochen des Cyanamyls mit Kalilauge zugleich mit Capronsäure; Palmitinsäure-Amyläther, $\left.\begin{matrix}C_{16}H_{31}O\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}O$, und Stearinsäure-Amyläther, $\left.\begin{matrix}C_{18}H_{35}O\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}O$ (Duffy, Ann. 88, 293), werden beim Erhitzen des Palmitins oder Stearins mit einer Lösung von Natriumamylat und Amylalkohol gewonnen.

Arachinsäure-Amyläther, $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{39}O\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}O$ (Caldwell, Ann. 101, 99), wurde durch Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung der Arachinsäure in Amylalkohol dargestellt.

Capryläther.

§. 130. Essigsäure-Capryläther, $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_8H_{17}\end{matrix}\right\}O$ (Bouis, Ann. 92, 397), ist eine angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 190⁰ siedet und leicht aus Caprylalkohol und Essigsäure beim Einleiten von Salzsäuregas entsteht.

Cetyläther.

§. 131. Essigsäure-Cetyläther, $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_{16}H_{33}\end{matrix}\right\}O$. (Becker, Ann. 102, 220.) Cetylalkohol wird mit einer Mischung von Salzsäure und Essigsäure behandelt und dann Wasser zugefügt. Der gefällte Essigsäure-Cetyläther scheidet sich aus ätherischer Lösung ölförmig ab, erstarrt aber in niedriger Temperatur zu einer nadelförmig krystallinischen Masse, die bei $18^0,5$ schmilzt.

Chlorüre, (Bromüre und Jodüre), $\left.{C_nH_{2n-1}O \atop Cl}\right\}$.

§. 132.

	Formel und Gewicht eines Molecüls.	Siedepunkt.	Specifisches Gewicht.	Spec. Gewicht des Dampfes (berechnet)	Spec. Volumen (berechnet).
Acetylchlorür. . . .	$\left.{C_2H_3O \atop Cl}\right\}$ 79	55°	1,1305 bei 0°	2,74	73,5
Butyrylchlorür . . .	$\left.{C_4H_7O \atop Cl}\right\}$ 107	95°		3,70	117,5
Valerylchlorür . . .	$\left.{C_5H_9O \atop Cl}\right\}$ 121	115°	1,005 bei 6°	4,18	139,5
Pelargylchlorür. . .	$\left.{C_9H_{17}O \atop Cl}\right\}$ 177	220°		6,13	227,5
Acetylbromür . . .	$\left.{C_2H_3O \atop Br}\right\}$ 123	81°		4,26	78,5
Acetyljodür.	$\left.{C_2H_3O \atop J}\right\}$ 170	108°	1,98 bei 17°	5,88	88,2
Butyryljodür	$\left.{C_4H_7O \atop J}\right\}$ 198	146° bis 148°		6,85	132,2
Valeryljodür	$\left.{C_5H_9O \atop J}\right\}$ 212	168°		7,34	154,2

Obgleich Cahours schon 1846 (Ann. 60, 254) und später 1849 (Ann. 70, 39) die Chlorüre einiger Säuren mit Phosphorchlorid darstellte, wurde ihnen doch erst dann die gehörige Aufmerksamkeit geschenkt, als Gerhardt 1852 und 1853 (Ann. 87, 57) bei Entdeckung der Anhydride einbasischer Säuren auch diese wichtigen Verbindungen einer gründlichen Untersuchung unterzog.

Aus den §. 32 angegebenen Eigenschaften der Chlorüre geht hervor, wie bequem sie zur Bereitung der übrigen Derivate einer Säure sind, und deshalb liegt viel daran, leichte Methoden zu ihrer Darstellung zu kennen.

Die Chlorüre entstehen aus den Säuren oder ihren Salzen und Phosphorchlorür, Phosphorchlorid oder Phosphoroxychlorid. (§. 46.)

In eine tubulirte Retorte bringt man Phosphorchlorid und fügt eine tubulirte Vorlage, deren Tubulus mit einem Glasrohr zur Ableitung der Salzsäuredämpfe versehen ist, luftdicht an. In dem Tubulus der Retorte wird ein mit Quetschhahn verschliessbares weites Glasrohr zur Aufnahme der Säure befestigt, welche man durch Oeffnen des Quetschhahns nach und nach auf das Phosphorchlorid fliessen lässt. Die Einwirkung beginnt sogleich unter starker Wärme- und Salzsäureentwickelung, und erst nachdem alle Säure (auf 1 Molecül Phosphorchlorid 1 Molecül Säure) in die Retorte gebracht ist, treibt man durch Anwendung äusserer Wärme die Producte in die Vorlage. Das Chlorür der Säure wird vom Phosphoroxychlorid durch Destillation mit eingesenktem Thermometer getrennt.

Bei Anwendung des Phosphorchlorürs zur Darstellung des Chlorürs der Säure muss die Retorte, welche das Gemisch von 3 Molecül der Säure auf 1 Molecül Phosphorchlorür enthält, bei Essigsäure auf 40°, bei Buttersäure auf 80°, bei Valeriansäure auf 100° erwärmt und zuletzt durch Erhöhung der Temperatur alles Chlorür überdestillirt werden; nach einmaliger Rectification ist es in der Regel rein. Phosphoroxychlorid liefert bei gleicher Behandlung mit der Säure ebenfalls das Chlorür. (Béchamp, Chem. Centralblatt 1856, 236.)

Phosphoroxychlorid lässt man häufiger auf die trocknen Salze der Säure einwirken. Man bringt von jenem 1 Molecül in eine trockne tubulirte Retorte und schüttet nach und nach 3 Molecüle fein gepulverten Salzes hinzu, giesst das freiwillig Ueberdestillirte zurück und destillirt nach tüchtigem Umrühren des Gemisches; das Chlorür der Säure wird nochmals über wenig Salz und dann mit eingesenktem Thermometer rectificirt.

Die Bromüre werden auf gleiche Weise wie die Chlorüre, die Jodüre durch gleichzeitige Einwirkung von Jod und Phosphor auf die Säure dargestellt.

Das Chlorsubstitut des Acetylchlorürs, $\left.\begin{matrix}\text{C}_2\text{H}_2{}'\text{Cl}\,\text{O}\\ \text{Cl}\end{matrix}\right\}$, ist zugleich das Chlorür der Glycolsäure, $\left.\begin{matrix}\text{C}_2\text{H}_2''\text{O}\\ \text{Cl}_2\end{matrix}\right\}$; man kann daraus schliessen, dass die Chlorsubstitute der übrigen homologen Chlorüre ebenfalls die Chlorüre der mit der Glycolsäure homologen zweiatomigen Säuren sind.

§. 133. **Acetylchlorür**, $\left.\begin{matrix}\text{C}_2\text{H}_3\text{O}\\ \text{Cl}\end{matrix}\right\}$. — Trocknes Chlor erzeugt aus dem Aldehyd unter anderen Producten diese Verbindung. (Wurtz, Ann. 102, 93.) Nach den im vorigen §. beschriebenen Methoden lässt es sich leicht darstellen. — Es ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die an feuchter Luft raucht, erstickend nach Salzsäure und Essigsäure riecht und deren Dämpfe die Augen stark angreifen. (Gerhardt, Ann. 87, 68.)

Trocknes Chlor verwandelt das Acetylchlorür im Sonnenlichte rasch in das Chlorür der Chloressigsäure, $\left.\begin{matrix}\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}\,\text{O}\\ \text{Cl}\end{matrix}\right\}$, oder Glycolchlorür, $\left.\begin{matrix}\text{C}_2\text{H}_2\text{O}\\ \text{Cl}_2\end{matrix}\right\}$. (Vergl. Glycolsäure.)

Trichloracetylchlorür, $\left.\begin{matrix}\text{C}_2\text{Cl}_3\text{O}\\ \text{Cl}\end{matrix}\right\}$, wurde 1844 von Malaguti (Ann. 56, 268) entdeckt. Es ist ein häufig auftretendes Zersetzungsproduct der Perchloräthyläther in höherer Temperatur, z. B.:

$$\underset{\text{Perchloräther.}}{\text{C}_4\text{Cl}_{10}\text{O}} = \text{C}_2\text{Cl}_4\text{O} + \underset{\text{Anderthalb Chlorkohlenstoff.}}{\text{C}_2\text{Cl}_6};$$

$$\underset{\text{Perchloressigäther.}}{\text{C}_4\text{Cl}_8\text{O}_2} = 2\,\text{C}_2\text{Cl}_4\text{O};$$

$$\underset{\text{Perchlorkohlensäureäther.}}{C_5Cl_{10}O_3} = C_2Cl_4O + \underset{\text{Anderthalb Chlorkohlenstoff.}}{C_2Cl_6} + CO_2.$$

u. s. w.

Es ist eine farblose, rauchende Flüssigkeit, die bei 118° siedet und bei 18° das spec. Gew. 1,603 besitzt.

Butyrylchlorür, $\left.\begin{matrix}C_4H_7O\\Cl\end{matrix}\right\}$. (Gerhardt, Ann. 87, 71.) — Es ist eine farblose, leicht bewegliche, zugleich nach Buttersäure und Salzsäure riechende Flüssigkeit.

Valerylchlorür, $\left.\begin{matrix}C_5H_9O\\Cl\end{matrix}\right\}$. (Moldenhauer, Ann. 94, 102.) — Farbloses, in der Luft rauchendes Liquidum.

Pelargylchlorür, $\left.\begin{matrix}C_9H_{17}O\\Cl\end{matrix}\right\}$. (Cahours.) — Stark riechende, farblose Flüssigkeit.

Acetylbromür, $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Br\end{matrix}\right\}$. (Ritter, Ann. 95, 209.) — Es ist eine farblose, an der Luft sich augenblicklich gelb färbende und stark riechende Flüssigkeit; ein Tropfen auf die Haut gebracht, färbt sie gelb und ertheilt ihr einen lange haftenden, dem Phosphorwasserstoff ähnlichen Geruch.

Acetyljodür, $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\J\end{matrix}\right\}$. (Guthrie, Ann. 103, 335.) — Es ist eine braune, durchsichtige Flüssigkeit von erstickendem Geruch.

Butyryljodür, $\left.\begin{matrix}C_4H_7O\\J\end{matrix}\right\}$, und Valeryljodür, $\left.\begin{matrix}C_5H_9O\\J\end{matrix}\right\}$, sind von Cahours (Ann. 104, 111) dargestellt.

Amide, $\left.\begin{matrix}C_nH_{2n-1}O\\H\\H\end{matrix}\right\}N.$

§. 134.

	Formel und Gewicht eines Moleculs.		Schmelzpunkt.	Siedepunkt.	Spec. Gewicht.	Spec. Gewicht des Dampfes (berechnet).
Acetamid	$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\\H\end{matrix}\right\}N$	59	79⁰	223⁰		2,04
Propionamid	$\left.\begin{matrix}C_3H_5O\\H\\H\end{matrix}\right\}N$	73		über 210⁰		2,53
Butyramid	$\left.\begin{matrix}C_4H_7O\\H\\H\end{matrix}\right\}N$	87	115⁰	216⁰		3,01
Valeramid	$\left.\begin{matrix}C_5H_9O\\H\\H\end{matrix}\right\}N$	101				3,49
Oenanthylamid ...	$\left.\begin{matrix}C_7H_{13}O\\H\\H\end{matrix}\right\}N$	129	95⁰			4,46
Caprinamid	$\left.\begin{matrix}C_{10}H_{19}O\\H\\H\end{matrix}\right\}N$	171	unter 100⁰			5,92
Margaramid	$\left.\begin{matrix}C_{16}H_{31}O\\H\\H\end{matrix}\right\}N$	255	etwa 60⁰			

Die Amide sind feste, krystallisirende Verbindungen, zum Theil unzersetzt destillirbar (das Oenanthylamid ist es noch), löslich in Weingeist und der grösste Theil auch in Wasser (bis zum Caprinamid).

Von den verschiedenen Methoden zur Darstellung der Amide (vergl. §. 36) ist die bequemste aus dem zusammengesetzten Aether und Ammoniak, die man bei gewöhnlicher Temperatur lange (mehrere Monate) mit einander in Berührung lässt, oder in hermetisch verschlossenen Gefässen mehrere Stunden auf 120⁰ bis 130⁰ erwärmt. Das überschüssige Ammoniak und der Weingeist werden durch Erwärmen entfernt und das Amid wird durch Destillation oder Krystallisation gereinigt.

Ausser den §. 36 angeführten Zersetzungen sind noch folgende zu erwähnen:

Phosphorsäureanhydrid entzieht ihnen Wasser und bildet ein Nitril:

$$\underset{\text{Acetamid.}}{C_2H_5NO} - H_2O = \underset{\text{Acetonitril.}}{C_2H_3N};$$

dieselbe Zersetzung erleiden mehrere Amide, wenn sie in Dampfform über glühenden Kalk geleitet werden.

Phosphorchlorid wirkt mit der grössten Heftigkeit auf die Amide ein und das Hauptproduct der Zersetzung ist eine flüchtige, vom Wasser zersetzbare Verbindung des Nitrils mit Phosphorchlorür; z. B. Acetamid liefert:

$$C_2H_3N, PCl_3.$$

Beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure geht entweder nur die fette Säure über und im Rückstande findet sich Ammoniak, also eine ähnliche Metamorphose wie die durch Alkalien bewirkte, oder es bilden sich Ammoniak und eine Sulfosäure, die bei fortdauerndem Erhitzen unter Kohlensäureentwickelung in eine Disulfosäure übergeht:

$$\underset{\text{Acetamid.}}{C_2H_5NO} + 2SH_2O_4 = \underset{\text{Sulfoessigsäure.}}{C_2H_4SO_5} + SH(NH_4)O_4;$$

$$\underset{\text{Sulfoessigsäure.}}{C_2H_4SO_5} + SO_3 = \underset{\text{Disulfomethylsäure.}}{CH_4S_2O_6} + CO_2.$$

§. 135. Formylamid ist unbekannt; Ammoniak zerlegt den Ameisensäureäther in Ameisensäure und Weingeist.

Acetamid, $\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$. — Es wurde 1847 von Dumas, Malaguti und Leblanc (Ann. 64, 334) entdeckt.

Essigäther löst sich nach einigen Stunden in concentrirtem wässrigem Ammoniak, ohne dass sich aber sogleich Acetamid bildet; man muss die Lösung mehrere Monate stehen lassen oder im verschlossenen Gefäss einige Stunden auf 120° bis 130° erhitzen; man entfernt dann durch Destillation zuerst Ammoniak und Weingeist und sammelt als reines Acetamid was später bei 223° übergeht. — Nach Kündig (Ann. 105, 278) leitet man trocknes Ammoniakgas einige Stunden durch anfänglich abgekühlten, später bis fast zum Sieden erhitzten Eisessig und unterwirft das Product der Destillation, bei welcher etwa 1/4 des Eisessigs als Acetamid erhalten wird.

Das Acetamid besteht aus farblosen Krystallen, die bei der Destillation nach dem Schmelzen als farbloses Oel übergehen und dabei ähnlich dem festen Chlorcyan nach Mäuseexcrementen riechen. Es löst sich leicht in Wasser, Weingeist und Aether. Beim Schmelzen mit Kalium entwickelt es Wasserstoff und Kohlenwasserstoff und lässt Kali und Cyankalium zurück. Das Verhalten gegen kochende Kalilauge, Phosphorsäureanhydrid, Phosphorchlorid und rauchende Schwefelsäure ist im vorigen §. erwähnt.

Quecksilberoxyd löst sich leicht in einer wässrigen Lösung des Acetamids; erwärmt man zuletzt mit überschüssigem Quecksilberoxyd und verdunstet im Vacuum, so bleiben farblose Krystallrinden, C_2H_4HgNO, die in Wasser leicht, in Weingeist wenig löslich sind. — Silberoxyd löst sich ebenfalls leicht in einer wässrigen Acetamidlösung und beim Verdunsten bleiben Krystallschuppen von Silberacet-

amid. (Strecker, Ann. 103, 324.) — Salpetersaures Acetamid, C_2H_5NO, NHO_3, bleibt beim freiwilligen Verdunsten einer Lösung von Acetamid in starker Salpetersäure in farblosen, sauer reagirenden Krystallen. — Salzsaures Acetamid, C_2H_5NO, HCl. Salzsäuregas wird von einer Lösung des Acetamids in Aether-Weingeist reichlich absorbirt, und bei guter Abkühlung setzt sich die salzsaure Verbindung ab, die aus der Lösung in warmem Weingeist in speerförmigen Krystallen anschiesst. Sie sind leicht in Wasser und Weingeist, nicht in Aether löslich; die weingeistige Lösung zersetzt sich allmälig unter Abscheidung von Salmiak und wird sie mit Platinchlorid vermischt und erwärmt, so fällt Platinsalmiak und zugleich tritt der Geruch nach Essigäther auf. — Wird Acetamid in einem Strome trockner Salzsäure erhitzt, so geht ein Gemenge von Chloracetyl, Essigsäure, salzsaurem Acetamid und einem in Aether löslichen, krystallisirenden Körper, $C_6H_{12}N_2O_3$, über, während ein aus dem Oelbad nicht destillirbarer Rückstand bleibt, der aus Salmiak und in Weingeist löslichem salzsaurem Acediamin, $C_2H_6N_2$, HCl, besteht. (Strecker l. c.)

Die Verbindung $C_6H_{12}N_2O_3$ setzt sich beim Verdunsten der ätherischen Lösung in harten Krystallkörnern ab, die in Wasser, Weingeist und Aether löslich sind, leicht schmelzen und sich schon im Vacuum langsam verflüchtigen. Salzsäuregas fällt aus der ätherischen Lösung salzsaures Acetamid und das Filtrat liefert beim Verdunsten Krystalle des Diacetamids, $C_4H_7NO_2$:

$$\underset{}{C_6H_{12}N_2O_3} = \underset{\text{Acetamid.}}{C_2H_5NO} + \underset{\text{Diacetamid.}}{C_4H_7NO_2}.$$

Das Diacetamid, $\left.\begin{array}{r}C_2H_3O\\C_2H_3O\\H\end{array}\right\}N$, ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, zerfällt beim Kochen mit Säuren in Essigsäure und Ammoniak und zerlegt sich beim Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Platinchlorid unter Abscheidung von Platinsalmiak.

Das salzsaure Acediamin, $C_2H_6N_2, HCl$, krystallisirt in farblosen Säulen und giebt beim Verdunsten der wässrigen Lösung mit Platinchlorid grosse, gelblichrothe Krystalle, die $C_2H_6N_2, HCl, PtCl_2$ zusammengesetzt sind und sich wenig in Weingeist, nicht in einer Mischung von Weingeist und Aether lösen. — Das schwefelsaure Acediamin, $2(C_2H_6N_2), SH_2O_4$, krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen. — Das Acediamin zerlegt sich leicht unter Aufnahme von Wasser in Essigsäure und Ammoniak:

$$C_2H_6N_2 + 2H_2O = C_2H_4O_2 + 2NH_3;$$

diese Zersetzung findet schon beim Kochen der Salze mit Säuren Statt und verhindert die Isolirung der Basis; es treten z. B. Essigsäure und Ammoniak auf, wenn man das schwefelsaure Salz mit Barytwasser ausfällt und die Lösung verdunstet.

Chloracetamid, $\left.\begin{array}{r}C_2H_2ClO\\H\\H\end{array}\right\}N$ — lässt sich auch als eine von der Glycolsäure derivirende Verbindung betrachten:

$$\left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\}\left.\begin{array}{l}H\\H\\H\end{array}\right\}N;\left.\begin{array}{l}H\\Cl\end{array}\right\} \qquad \left.\begin{array}{l}H\\\overset{\prime\prime}{C}H_2\end{array}\right\}\left.\begin{array}{l}\\H\\\end{array}\right\}N - \left.\begin{array}{l}\overset{\prime\prime}{C}O\\Cl\end{array}\right\}$$

Typus.

krystallisirt in glänzenden Blättern, die sich in 10 Th. Wasser von 24^0 und $10\frac{1}{2}$ Th. Alkohol von derselben Temperatur und sehr wenig in Aether lösen. (Willm, Ann. 102, 109.)

Trichloracetamid, $\left.\begin{array}{r}C_2Cl_3O\\H\\H\end{array}\right\}N$, von Cloez 1845 (Ann. de Chim. et de Phys. 17, 300) entdeckt, bildet sich nicht nur bei Behandlung des Trichloressigäthers und Trichloracetylchlorürs mit Ammoniak, sondern auch bei Einwirkung des Ammoniaks auf alle Perchloräther, welche beim Erhitzen Trichloracetylchlorür liefern. (§. 133.) — Es krystallisirt in farblosen Prismen, löst sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, schmilzt bei 135^0, bräunt sich bei 200^0 und siedet über 230^0. — Im feuchten Zustande mit Chlorgas dem Sonnenlichte ausgesetzt, wird 1 At. H durch Chlor substituirt und ein in langen Nadeln krystallisirendes Product, C_2HCl_4NO (Chloracetaminsäure), gebildet; das sich nicht in Wasser, ziemlich leicht in Weingeist, sehr leicht in Aether löst; es schmilzt beim Erhitzen, kann theilweise unzersetzt destillirt werden und bildet mit Kali und Ammoniak krystallisirende Verbindungen. Beim Kochen mit Kalilauge giebt es unter Ammoniakentwickelung Chlorkalium und kohlensaures Kalium.

Propionamid, $\left.\begin{array}{r}C_3H_5O\\H\\H\end{array}\right\}N$. (Malaguti, Dumas und Leblanc, Ann. 64, 334.) — Farblose Krystallblätter.

Butyramid, $\left.\begin{array}{r}C_4H_7O\\H\\H\end{array}\right\}N$. (Chancel.) Perlglänzende durchsichtige Tafeln, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether; die Lösung mit Quecksilberoxyd behandelt, liefert beim Verdunsten kleine Krystalle, C_4H_8HgNO.

Valeramid, $\left.\begin{array}{r}C_5H_9O\\H\\H\end{array}\right\}N$. (Dumas, Malaguti und Leblanc l. c.) — In Wasser leicht lösliche, glänzende Blätter.

Oenanthylamid, $\left.\begin{array}{r}C_7H_{13}O\\H\\H\end{array}\right\}N$. (Chiozza und Malerba, Ann. 91, 103.) — Kleine Krystallnadeln.

Caprinamid, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{19}O\\H\\H\end{matrix}\right\}N$. (Rowney, Ann. 79, 243.) — Silberglänzende, in Wasser unlösliche Schuppen.

Margaramid. — Ein Gemenge der Amide der Palmitinsäure und Stearinsäure (der alten Margarinsäure §. 122) entsteht nach Boullay, wenn durch Olivenöl Ammoniakgas geleitet oder es mit wässrigem oder weingeistigem Ammoniak stehen gelassen wird. Die Seife wird mit heissem Wasser behandelt und das aufschwimmende Margaramid aus heissem Weingeist umkrystallisirt. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether und setzt sich aus diesen Lösungen in Nadeln und Blättchen ab.

Aldehyde, $\left.\begin{matrix}C_nH_{2n-1}O\\H\end{matrix}\right\}$.

§. 136.

	Formel und Gewicht eines Moleculs.		Schmelzpunkt.	Siedepunkt.	Spec. Gewicht.	Spec. Gew. d. Dampfs (berechnet).	Spec. Volumen (berechnet).
Acetaldehyd	$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}$	44		21°	0,8009 bei 0°	1,53	56,2
Propylaldehyd . . .	$\left.\begin{matrix}C_3H_5O\\H\end{matrix}\right\}$	58		55° bis 65°	0,79 bei 15°	2,01	78,2
Butaldehyd	$\left.\begin{matrix}C_4H_7O\\H\end{matrix}\right\}$	72		68° bis 75°	0,8 bei 15°	2,49	100,2
Valeraldehyd . . .	$\left.\begin{matrix}C_5H_9O\\H\end{matrix}\right\}$	86		101°	0,8224 bei 0°	2,98	122,2
Oenanthaldehyd . .	$\left.\begin{matrix}C_7H_{13}O\\H\end{matrix}\right\}$	114	Unter —12°	152°	0,8271 bei 17°	3,94	166,2
Caprinaldehyd . . .	$\left.\begin{matrix}C_{10}H_{19}O\\H\end{matrix}\right\}$	156	—1° bis —2°	228° bis 230°	0,837 bei 18°	5,40	232,2
Palmitylaldehyd . .	$\left.\begin{matrix}C_{16}H_{31}O\\H\end{matrix}\right\}$	240	52°				

Die Aldehyde sind, mit Ausnahme des Palmitylaldehyds, bei gewöhnlicher Temperatur Flüssigkeiten, die neutral reagiren und einen eigenthümlichen Geruch besitzen; nur vom Acetaldehyd ist bekannt, dass er sich im Wasser löst; von den beiden folgenden Aldehyden ist hierüber nichts Sicheres bekannt, und der Valeraldehyd ist nur in sehr geringer Menge in Wasser auflöslich.

In den Aldehyden nimmt man in der Regel dasselbe Radical an wie in den fetten Säuren mit gleichem Kohlenstoffgehalt und bezieht sie auf den Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$. Mit dieser Ableitung stimmt das beobachtete specifische Volumen überein, das dem berechneten sehr nahe kommt, wenn man für O den Werth 12,2 (O innerhalb des Radicals) annimmt;

eine bedeutende Abweichung findet dagegen zwischen dem berechneten und beobachteten specifischen Volumen Statt, wenn für Θ der Werth 7,8 (Θ ausserhalb des Radicals) in Rechnung gebracht wird und man die Aldehyde vom Typus $\left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta$ ableitet, z. B: $\left.\begin{matrix}\mathrm{C_2H_3}\\\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta$. Zur Erklärung der Metamorphosen kann man dagegen für die Aldehyde drei rationelle Formeln in Anwendung bringen: $\left.\begin{matrix}\mathrm{C_2H_3'}\Theta\\\mathrm{H}\end{matrix}\right\}$ — Bildung der Essigsäure aus Aldehyd; $\left.\begin{matrix}\mathrm{C_2'H_3}\\\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta$ — Verhalten gegen Carbonylchlorür; $\mathrm{C_2''H_4},\Theta$ — Verhalten gegen Phosphorchlorid.

Zur Darstellung der Aldehyde benutzt man mehrere Methoden:

Auf die Alkohole $\mathrm{C_nH_{2n+2}}\Theta$ lässt man oxydirende Substanzen einwirken, doch darf die Oxydation nicht zu weit gehen, weil sonst der Aldehyd in die fette Säure $\mathrm{C_nH_{2n}}\Theta_2$ verwandelt würde. Zur Oxydation benutzt man eine Mischung von Braunstein oder chromsaurem Kalium mit verdünnter Schwefelsäure, mit welcher man den Alkohol destillirt; die Bildung des Aldehyds bei dieser Reaction erfolgt nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Weingeist.}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{C_2H_5}\\\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta} + \Theta = \underset{\text{Acetaldehyd.}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{C_2H_3}\Theta\\\mathrm{H}\end{matrix}\right\}} + \mathrm{H_2}\Theta.$$

Aus sehr vielen Salzen der fetten Säuren entstehen die Aldehyde, wenn sie nach dem Mischen mit ameisensaurem Salz destillirt werden (Piria, Ann. 100, 104. Limpricht, Ann. 97, 368):

$$\underset{\text{Essigsaures Calcium.}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{C(CH_3)}\Theta\\\mathrm{Ca}\end{matrix}\right\}\Theta} + \underset{\text{Ameisensaures Calcium.}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{CH}\Theta\\\mathrm{Ca}\end{matrix}\right\}\Theta} = \underset{\text{Acetaldehyd.}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{C(CH_3)}\Theta\\\mathrm{H}\end{matrix}\right\}} + \mathrm{CCa_2}\Theta_3.$$

Diese Bildungsweise hat grosse Aehnlichkeit mit der der Acetone bei trockner Destillation der Salze.

Zugleich mit den fetten Säuren entstehen sehr viele Aldehyde bei Destillation der Proteinstoffe mit Braunstein und Schwefelsäure. Guckelberger (Ann. 64, 39) beschreibt diese Operation folgendermassen: In einem noch warmen Gemisch von 4,5 Th. Schwefelsäure und 9 Th. Wasser löst man 1 Th. getrocknetes und gepulvertes Casein, lässt einen Tag stehen, fügt noch 10 Th. Wasser hinzu und giesst die Lösung in eine geräumige Retorte auf 1½ Th. Braunstein; nachdem noch 11 Th. Wasser zugefügt sind, destillirt man so lange etwas Riechendes übergeht und darauf zum zweiten Male nach abermaligem Zusatz von 1½ Th. Braunstein und Ersetzung des verdampften Wassers. — Das saure Destillat wird mit Kreide neutralisirt, zur Hälfte abdestillirt, das Uebergegangene nochmals destillirt und nur das zuerst Uebergehende, welches die Aldehyde enthält, gesammelt; man entwässert dieses mit Chlorcalcium und trennt die Aldehyde — Acetaldehyd, Propylaldehyd, Butaldehyd — durch fractionirte Destillation.

Die Glycolalkohole liefern beim Erhitzen mit Chlorzink die Aldehyde (Wurtz, Ann. 108, 86):

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\} O_2 = C_2H_4, O + H_2O.$$

Acetglycol. Acetaldehyd.

Für einige Aldehyde giebt es noch besondere Bereitungsmethoden, z. B. für Oenanthol die trockne Destillation des Ricinusöls. Der Caprinaldehyd findet sich schon gebildet im Rautenöl.

Zur Reinigung können die Aldehyde auf constanten Siedepunkt durch mehrmalige Destillation mit eingesenktem Thermometer gebracht werden. Oder man stellt erst die gut krystallisirende Ammoniakverbindung dar, z. B. beim Acetaldehyd, und zerlegt diese durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure. Oder man stellt, namentlich bei den Aldehyden mit höherem Kohlenstoffgehalt, die Verbindungen mit den sauren schwefligsauren Alkalien dar, die umkrystallisirt und durch Destillation mit einer Sodalösung zersetzt werden.

Von den Aldehyden sind zahlreiche Verbindungen und Zersetzungen bekannt.

Sie nehmen an der Luft Sauerstoff auf und verwandeln sich in eine Säure:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\} + O = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\} O.$$

Acetaldehyd. Essigsäure.

Diese Oxydation wird schnell durch oxydirende Stoffe — Salpetersäure, chromsaures Kalium und Schwefelsäure, u. s. w. — bewirkt; zur Erkennung der Aldehyde kann Silberlösung benutzt werden, aus welcher, indem der Aldehyd den Sauerstoff aufnimmt, sich metallisches Silber abscheidet.

Mit Ammoniak gehen viele Aldehyde krystallisirende Verbindungen ein. Nur bei den Aldehyden mit niedrigem Kohlenstoffgehalt geht die Vereinigung leicht vor sich, schon das Valeraldehydammoniak lässt sich schwierig darstellen und bei noch höherem Kohlenstoffgehalt ist die Verbindung sehr unbeständig. — Die Aldehydammoniake dienen ihrerseits wieder zur Darstellung vieler neuer Verbindungen. Die Aldehydammoniake entsprechen wahrscheinlich der Aminsäure der zweibasischen Säuren:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} N \quad \left.\begin{matrix}\overset{''}{C_2O_2}\\H\end{matrix}\right\} O, \qquad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} N \quad \left.\begin{matrix}C_2H_4\\H\end{matrix}\right\} O.$$

Oxaminsäure. Aldehydammoniak.

Mit schwefliger Säure vereinigen sich die Aldehyde zu aldehydschwefliger Säure (Mendeljeff, Ann. 110, 241) und mit den sauren schwefligsauren Alkalien zu aldehydschwefligsauren Salzen (Bertagnini, Ann. 85, 179):

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix}\overset{''}{SO}\\H_2\end{matrix}\right\} O_2 = \left.\begin{matrix}\overset{''}{SO}\\(C_2H_3)H\end{matrix}\right\} O_2 + H_2O;$$

Acetaldehyd. Acetaldehydschweflige Säure.

$$\left.\begin{matrix}\text{Є}_2\text{H}_3\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{Θ} + \left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{\text{S}}\text{Θ}\\ \text{NaH}\end{matrix}\right\}\text{Θ}_2 = \left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{\text{S}}\text{Θ}\\ \text{Na}(\text{Є}_2\text{H}_3)\end{matrix}\right\}\text{Θ}_2 + \text{H}_2\text{Θ}.$$

Acetaldehyd-schwefligsaures Natrium.

Die kohlenstoffreicheren Aldehyde bilden mit den sauren schwefligsauren Alkalien Verbindungen, die im Wasser und namentlich in einer Lösung des sauren schwefligsauren Alkalis schwer löslich sind. Diese Verbindungen scheiden sich daher krystallinisch ab, wenn der Aldehyd mit einer concentrirten Lösung des sauren schwefligsauren Alkalis geschüttelt wird. Säuren und Alkalien machen beim Erhitzen den Aldehyd aus diesen Verbindungen wieder frei. Die aldehydschwefligsauren Ammoniumsalze liefern beim Erhitzen für sich oder mit Kalk eine flüchtige Aminbasis.

Eine noch nicht genau bekannte Zersetzung erleiden die Aldehyde beim Zusammentreffen mit Alkalien, wobei braune harzartige Producte entstehen (sogenannte Aldehydharze). Eine weingeistige Kalilösung kann sich bis zum Sieden mit dem Aldehyd erhitzen; hat man z. B. Oenanthaldehyd auf diese Weise behandelt, so wird auf Zusatz von Wasser ein Oel abgeschieden, das sehr hohen, aber nicht constanten Siedepunkt besitzt, und in der wässrigen Lösung lässt sich Oenanthylsäure nachweisen. Wie die Alkalien scheinen auch verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure in höherer Temperatur einzuwirken.

Phosphorchlorid verwandelt die Aldehyde in Chlorüre (Limpricht, Ann. 103, 80), die isomerisch aber nicht identisch mit den Glycolchlorüren sind:

$$\text{Є}_7\text{H}_{14},\text{Θ} + \text{PCl}_5 = \text{Є}_7\text{H}_{14},\text{Cl}_2 + \text{PCl}_3\text{Θ}.$$

Oenanthol. Oenanthol-chlorür.

Die z. B. aus dem Acetaldehyd dargestellte Verbindung $\text{Є}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ siedet bei 58°,7, während das isomerische Elaylchlorür bei 82°,5 siedet.

Mit mehreren Anhydriden vereinigen sich die Aldehyde (Geuther, Ann. 106, 249):

$$\text{Є}_2\text{H}_4,\text{Θ} + (\text{Є}_2\text{H}_3\text{Θ})_2,\text{Θ} = \left.\begin{matrix}\text{Є}_2\text{H}_4\\ (\text{Є}_2\text{H}_3\text{Θ})_2\end{matrix}\right\}\text{Θ}_2.$$

Acetaldehyd. Essigsäureanhydrid. Aldehyd-Essigsäureanhydrid.

Diese Verbindungen sind wieder isomerisch, aber nicht identisch mit den zusammengesetzten Aethern der Glycolalkohole.

Verbindungen der Aldehyde, welche den Glycoläthern isomer sind, — z. B. $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{\text{Є}_2\text{H}_4}\\ \text{Є}_2\text{H}_5\\ \text{Є}_2\text{H}_5\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\text{Θ}\\ \\ \text{Θ}\end{matrix}$, Acetal, isomer mit $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{\text{Є}_2\text{H}_4}\\ \text{Є}_2\text{H}_5\\ \text{Є}_2\text{H}_5\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\text{Θ}\\ \\ \text{Θ}\end{matrix}$, Diäthylglycol — lassen sich aus den Aldehyden auf mehreren Wegen erhalten, wenn z. B. $\text{Є}_2\text{H}_4,\text{Br}_2$, Aldehydbromür, mit Natriumalkoholat zusammengebracht wird. (Wurtz und Frapolli, Ann. 108, 225.)

Beim Erhitzen der Salze einiger fetten Säuren erhält man mehrere Acetone und eine dem Aldehyd isomerische und sehr ähnliche Ver-

bindung. Bis jetzt kennt man nur das Propylal, Butyral und Valeral — aus den Salzen der Propionsäure, Buttersäure und Valeriansäure entstehend —, von welchen als Unterschied vom Propylaldehyd, Butaldehyd und Valeraldehyd vorzugsweise angeführt wird, dass sie einen andern Siedepunkt besitzen sollen. Jene sind aber keineswegs so genau untersucht, dass man mit Sicherheit eine Verschiedenheit zwischen beiden Arten Verbindungen annehmen könnte.

Zur Erklärung der Metamorphosen der Aldehyde leiten wir von der rationellen Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}O$ ab:

$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}S$; Sulfaldehyd, bei Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Aldehyd entstehend;

$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\Cl\end{matrix}\right\}$; Product der Einwirkung des Carbonylchlorürs;

$\left.\begin{matrix}S''O\\(C_2'H_3)H\end{matrix}\right\}O_2$; bei Einwirkung der schwefligen Säure sich bildend, und

$\left.\begin{matrix}N(C_2H_3)_4\\H\end{matrix}\right\}O$; beim Erhitzen des Aldehydammoniaks entstehend.

Von der rationellen Formel $C_2''H_4, O$ die folgenden Verbindungen:

C_2H_4, Cl_2; Product der Einwirkung des Phosphorchlorids;

$\left.\begin{matrix}Cl\\C_2''H_4\\C_2''H_4\\Cl\end{matrix}\right\}O$; Product der Einwirkung der Salzsäure;

$\left.\begin{matrix}Cl\\C_2''H_4\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$; Product der Einwirkung der Salzsäure auf eine weingeistige Aldehydlösung;

$\left.\begin{matrix}Cl\\C_2''H_4\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O$; Product aus Acetylchlorür und Aldehyd;

$\left.\begin{matrix}C_2''H_4\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}O_2$; Acetal, aus Aldehydbromür und Natriumäthylat entstehend;

$\left.\begin{matrix}C_2''H_4\\(C_2H_3O)_2\end{matrix}\right\}O_2$; Verbindung des Aldehyds mit Säureanhydriden;

$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}N\\\left.\begin{matrix}C_2''H_4\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right\}$; Aldehydammoniak, aus Aldehyd und Ammoniak entstehend;

§. 137. Formylaldehyd ist unbekannt. Unter den Oxydationsproducten des Methylalkohols hat man ihn nicht auffinden können. (Vergl. Methylal.)

Acetaldehyd, C_2H_4O. — Er wurde 1821 von Döbereiner bei Oxydation des Weingeistes mittelst Platinmohr beobachtet, aber erst von Liebig (Ann. 14, 133) ausführlicher untersucht.

In einem geräumigen Kolben destillirt man eine Mischung von 2 Th. Weingeist, 2 Th. Wasser, 3 Th. Schwefelsäure und 3 Th. Weingeist, bis das Uebergehende anfängt sauer zu reagiren, mischt das Destillat mit dem gleichen Volumen Clorcalcium, destillirt die Hälfte ab und verfährt hiermit noch einmal ebenso; bei allen Destillationen müssen die Vorlagen gut abgekühlt werden. Zur vollständigen Reinigung wird der entwässerte Aldehyd mit dem doppelten Volumen wasserfreiem Aether vermischt, mit trocknem Ammoniakgas gesättigt und das sich abscheidende Aldehydammoniak mit verdünnter Schwefelsäure aus dem Wasserbade destillirt; man löst zu dem Ende 6 Th. Aldehydammoniak in 6 Th. Wasser und fügt eine Mischung von 5 Th. Schwefelsäure mit 7 Th. Wasser hinzu: den übergehenden Aldehyd trocknet man durch Rectification über Chlorcalcium. (Liebig.) — In eine tubulirte und mit Kochsalz und Schnee abgekühlte Retorte bringt man 150 Th. chromsaures Kalium in erbsengrossen Stücken und fügt nach und nach ein mit derselben Kältemischung abgekühltes Gemisch von 200 Th. Schwefelsäure, 600 Th. Wasser und 150 Th. Weingeist hinzu; sobald Alles in die Retorte gebracht ist, entfernt man die Kältemischung, worauf von selbst Sieden eintritt, welches man zuletzt durch einige untergelegte Kohlen unterstützt. Zur Aufsammlung des Aldehyds ist die Retorte mit einer tubulirten Vorlage verbunden, aus deren Tubulus eine Serpentine in zwei mit einander verbundene Kölbchen führt, von welchen der zweite mit Aether gefüllt ist und die beide mit einer Kältemischung umgeben sind. Die Vorlage wird gelinde erwärmt, sobald sich Flüssigkeit in derselben verdichtet, und die Serpentine mit 50° bis 60° warmem Wasser umgeben; in der Vorlage bleiben bei solcher Leitung der Operation der Alkohol, Acetal und der grösste Theil des Essigäthers, während der Aldehyd sich in den beiden vorgelegten Kolben condensirt; man vereinigt zuletzt den Inhalt beider und sättigt mit Ammoniak. (Städeler, J. f. prakt. Ch. 76, 54.)

Der Acetaldehyd ist wasserhell, leicht beweglich, riecht erstickend und löst sich in Wasser, Weingeist und Aether in allen Verhältnissen. — Beim Aufbewahren in verschlossenen Gefässen setzt sich der Aldehyd zuweilen in isomerische Verbindungen um: Metaldehyd (Liebig, Ann. 14, 141. Fehling, Ann. 27, 319) scheint sich besonders in Winterkälte aus dem Aldehyd in Krystallen abzuscheiden, welche ohne zu schmelzen bei 120° sublimiren, beim Erhitzen auf 180° bis 200° im zugeschmolzenen Rohr wieder in gewöhnlichen Aldehyd übergehen, keinen Geruch und Geschmack besitzen, sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether lösen. Paraldehyd (Weidenbusch, Ann. 66, 155) entsteht zugleich mit dem Metaldehyd, wenn Aldehyd mit der Hälfte Wasser und einer Spur Schwefelsäure vermischt unter 0° abgekühlt wird; es ist ein aromatisch riechendes dünnflüssiges Liquidum, das in Aldehyd und Aether, aber wenig in Wasser löslich ist, bei 125° siedet und mit wenig Schwefelsäure erwärmt wieder in gewöhnlichen Aldehyd übergeht; nach der beobachteten Dampfdichte, 4,58, erhält der Paraldehyd die Formel $C_6H_{12}O_3$. Paraldehyd scheint sich zu bilden, wenn mit gasförmiger schwefliger Säure gesättigter Aldehyd 8 Tage stehen gelassen wird; nach Zusatz von Wasser und Sättigung mit Kreide geht bei der Destillation ein Oel über, das nach dem Entwässern bei 124° siedet und bei + 10° krystallinisch erstarrt. (Geuther und Cartmell, Ann. 112, 16.) — Elaldehyd (Fehling l. c.) setzt sich bei der Winterkälte aus dem Aldehyd in langen Nadeln ab, die bei + 2° schmelzen, bei 94° sieden, sich in Aether lösen, von Kali nicht gebräunt werden und in Aether gelöst kein Ammoniakgas absorbiren; ihre Dampfdichte ist 4,51, daher ihnen ebenfalls die Formel $C_6H_{12}O_3$ zukommt.

Beim Kochen mit Kalilauge scheidet der Aldehyd ein Harz aus und zugleich entwickelt sich ein dickflüssiges, zimmtartig riechendes Oel, das sich an der Luft rasch verharzt und dicker wird; in der kalischen Lösung lassen sich Essigsäure und Ameisensäure nachweisen. (Liebig, Weidenbusch.) Kalium entwickelt aus dem Aldehyd Wasserstoff.

Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in wässrigen Aldehyd scheidet sich ein heftig nach Knoblauch riechendes Oel ab, $6(C_2H_4S), H_2S$, das bei 180° anfängt unter Zersetzung zu sieden und einen krystallinisch erstarrenden Rückstand von Sulfaldehyd, C_2H_4S, hinterlässt. Säuren scheiden aus der Verbindung $6(C_2H_4S), H_2S$ unter Schwefelwasserstoffentwickelung ebenfalls Sulfaldehyd ab, der in weissen, lauchartig riechenden Nadeln krystallisirt, schon bei 45° anfängt zu sublimiren, sich in Alkohol und Aether, aber nicht in Wasser löst. Die weingeistige Lösung giebt mit salpetersaurem Silber einen Niederschlag, der sich beim Erwärmen der Flüssigkeit unter Abscheidung von Schwefelsilber löst und aus dem Filtrat in perlmutterglänzenden Krystallflittern absetzt; in Wasser ist er leichter löslich; die Zusammensetzung ist $3C_2H_4S, 2NAgO_3$. (Weidenbusch l. c.)

Carbonylchlorür und dampfförmiger Aldehyd zersetzen sich unter Salzsäure- und Kohlensäureentwickelung und Bildung eines Productes C_2H_3Cl, das sich in einer stark abgekühlten Vorlage in langen Blättchen absetzt:

$$C_2H_4O + \underset{\text{Carbonylchlorür.}}{COCl_2} = C_2H_3Cl + HCl + CO_2.$$

Das Chloraceten, C_2H_3Cl, ist isomerisch mit dem Vinylchlorür, schmilzt bei 0° und siedet bei 45°, besitzt die Dampfdichte 2,159, wird von Wasser in Aldehyd und Salzsäure zerlegt, und liefert beim Erhitzen mit benzoesaurem Barium auf 100° Chlorbarium und Zimmtsäure. (Harnitz-Harnitzky, Ann. 111, 192.)

Beim allmäligen Zugiessen von Aldehyd zu Phosphorchlorid, das sich in einer kalt gehaltenen, tubulirten Retorte befindet, entstehen Phosphoroxychlorid und Chloräthyliden, $C_2H_4Cl_2$, die durch fractionirte Destillation getrennt werden. Das Chloräthyliden siedet bei 58°,7, besitzt das spec. Gew. 1,189 bei 4°,3, riecht dem Chloroform ähnlich und wird von Natriumäthylat unter Bildung von Vinylchlorür, C_2H_3Cl, zersetzt. (Geuther, Ann. 105, 323. Wurtz, Ann. 108, 224.) Bromphosphor erzeugt aus dem Aldehyd das Bromäthyliden, $C_2H_4Br_2$, eine gelbe, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die leicht von Wasser unter Entwickelung von Bromwasserstoff zersetzt wird und mit Natriumäthylat Acetal, $\left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ (C_2H_5)_2 \end{matrix}\right\}O_2$, bildet. (Wurtz und Frapolli, Ann. 108, 225.)

Trocknes Chlorwasserstoffgas, durch kalt gehaltenen Aldehyd geleitet, wird absorbirt unter Bildung zweier Schichten, von welchen die untere wässrige Salzsäure, die obere, rasch abzugiessende und zu destillirende Schicht aber Aethyliden-Oxychlorür, $C_4H_8Cl_2O$, ist:

$$\underset{\text{Aldehyd.}}{2C_2H_4O} + 2HCl = C_4H_8Cl_2O + H_2O.$$

Das Aethyliden-Oxychlorür siedet bei 116⁰ bis 117⁰, besitzt bei 12⁰ das spec. Gew. 1,1376, riecht nach Aldehyd und Salzsäure, mischt sich anfangs nicht mit Wasser, zerlegt sich aber beim Erwärmen damit in Aldehyd und Salzsäure. (Lieben, Ann. 106, 336.)

Nach Geuther und Cartmell entsteht in der Kälte aus Aldehyd und trocknem Chlorwasserstoffgas zuerst die Verbindung $C_6 H_{12} Cl_2 \Theta_2$, die in der Wärme in $C_4 H_8 Cl_2 \Theta$ und Aldehyd zerfällt. (Ann. 112, 13.)

Wird der Aldehyd mit dem doppelten Volumen absolutem Alkohol vermischt und in starker Kälte Chlorwasserstoff durchgeleitet, so erhält man wieder zwei Flüssigkeitsschichten, von denen die obere ein ätherartiges Liquidum von der Zusammensetzung $C_4 H_9 Cl \Theta$ ist. Die Entstehung erfolgt nach der Gleichung:

$$C_2 H_4 \Theta + C_2 H_6 \Theta + H Cl = C_4 H_9 Cl \Theta + H_2 \Theta.$$

Die Flüssigkeit $C_4 H_9 Cl \Theta$ siedet bei 95⁰ bis 100⁰ unter theilweiser Zersetzung und liefert mit Natriumäthylat Acetal:

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}Cl\\ C_2''H_4\end{matrix}\right\}\\ C_2'H_5\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\ Na\end{matrix}\right\}\Theta = \underset{\text{Acetal.}}{\left.\begin{matrix}C_2''H_4\\ (C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}\Theta_2} + Na Cl.$$

(Wurtz und Frapolli, Ann. 108, 226.)

Chloracetyl und Aldehyd vereinigen sich beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf 100⁰ und bilden eine bei 120⁰ bis 124⁰ siedende Flüssigkeit, $C_4 H_7 Cl \Theta_2$, die leichter als Wasser ist und von demselben in der Kälte langsam zersetzt wird. (Simpson, Ann. 109, 156.) Dieselbe Verbindung entsteht auch bei Einwirkung des Chlors auf Aldehyd. (Wurtz, Ann. 102, 94.)

Der Aldehyd verbindet sich mit Essigsäureanhydrid, wenn man eine Mischung desselben im Oelbade 12 Stunden auf 180⁰ erhitzt; man destillirt, wäscht das über 140⁰ Siedende mit Wasser, trocknet mit Chlorcalcium und rectificirt mit eingesenktem Thermometer. Der Siedepunkt des Essigsäureanhydrid-Aldehyds, $\left.\begin{matrix}C_2 H_4\\ (C_2 H_3 \Theta)_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$, ist 168⁰,8; es riecht nach Zwiebeln, sinkt in Wasser ölig unter und wird von Kalilauge in essigsaures Kalium und Aldehyd(-Harz) zersetzt. (Geuther, Ann. 106, 243.)

Acetal, $\left.\begin{matrix}C_2'' H_4\\ (C_2 H_5)_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$, wurde 1833 von Liebig (Ann. 5, 27) in den Producten der langsamen Verbrennung des Weingeistes bei Gegenwart von Platinmohr entdeckt (schwerer Salzäther Döbereiner's) und von Stas (Ann. 64, 322) näher untersucht; Wurtz (Ann. 100, 116) erkannte zuerst, dass ihm die Formel $\left.\begin{matrix}C_2 H_4\\ (C_2 H_5)_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$ zukommt, und wies später (Ann. 108, 84) die Verschiedenheit vom isomerischen Diäthylglycoläther nach. — Das Acetal entsteht bei langsamer Oxydation des Weingeistes durch Platinmohr und kann bei der Darstellung des Aldehyds aus Weingeist, Braunstein und Schwefelsäure als Nebenproduct aus den weniger flüchtigen Theilen abgeschieden werden. Es wurde schon erwähnt, dass

es aus Bromäthyliden oder der Verbindung $\mathrm{C_4H_9ClO}$ und Natriumäthylat sich bilde. — Es ist eine wasserhelle, dünne Flüssigkeit, von eigenthümlichem Geruch, die bei 104° siedet, bei 22°,4 das spec. Gew. 0,821 besitzt, sich in 18 Th. Wasser von 25°, in allen Verhältnissen in Weingeist und Aether löst. — Durch oxydirende Substanzen wird das Acetal in Aldehyd und Essigsäure verwandelt, concentrirte Salzsäure löst es auf unter Bildung von Chloräthyl, beim Erhitzen mit Eisessig oder Essigsäureanhydrid auf etwa 200° im zugeschmolzenen Rohre entstehen Essigäther, Aldehyd und beim Eisessig noch Wasser:

$$\underset{\text{Acetal.}}{\mathrm{C_6H_{14}O_2}} + \underset{\text{Essigsäure.}}{2\,\mathrm{C_2H_4O_2}} = \underset{\text{Essigäther.}}{2\,\mathrm{C_4H_8O_2}} + \underset{\text{Aldehyd.}}{\mathrm{C_2H_4O}} + \mathrm{H_2O}.$$

Bei Destillation einer Mischung von Weingeist und Holzgeist mit Braunstein und Schwefelsäure erhält man die beiden Verbindungen $\left.\begin{matrix}\mathrm{\overset{''}{C}_2H_4}\\ \mathrm{C_2H_5}\\ \mathrm{CH_3}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_2}$ und $\left.\begin{matrix}\mathrm{C_2H_4}\\ \mathrm{(CH_3)_2}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_2}$, erstere bei etwa 85°, letztere bei etwa 55° siedend.

Eine dem Acetal in der Constitution sich anschliessende Verbindung, die wahrscheinlich in gleichem Verhältniss zum noch unbekannten Aldehyd der Ameisensäure steht, ist das Methylal, $\left.\begin{matrix}\mathrm{\overset{''}{C}H_2}\\ \mathrm{(CH_3)_2}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_2}$. Bei der Destillation von Holzgeist mit verdünnter Schwefelsäure, Braunstein und Wasser gewinnt man ausser anderen ein bei 38° bis 40° siedendes Product, Formomethylal (§. 61) genannt (Kane, Ann. 19, 175. Dumas, Ann. 27, 135. Malaguti, Ann. 32, 55), das aber wahrscheinlich (Malaguti) ein Gemenge von Ameisensäure-Methyläther und Methylal ist. Die wässrige Lösung des Formomethylals zerfällt beim Vermischen mit Kalihydrat in Holzgeist, Ameisensäure und Methylal; letzteres wird abgehoben und rectificirt. — Das Methylal riecht angenehm, siedet bei 42°, besitzt bei 18° das spec. Gew. 0,855 und löst sich in 3 Th. Wasser. Bei Oxydation mit verdünnter Salpetersäure liefert es Ameisensäure.

Trichloraldehyd, Chloral, $\mathrm{C_2HCl_3O}$. — Es wurde von Liebig 1832 entdeckt (Ann. 1, 189), von Dumas seine Zusammensetzung ermittelt und später namentlich von Städeler (Ann. 61, 101) untersucht. Das Chloral entsteht bei Einwirkung des Chlors auf absoluten Weingeist und bei Destillation von Stärke, Zucker u. s. w. mit einer Chlormischung. — Der Weingeist muss zu Anfang der Operation abgekühlt, später erwärmt werden; das Chlor lässt man einwirken, so lange noch Salzsäure entweicht, und rectificirt die zurückbleibende ölige, beim Erkalten krystallinisch erstarrende Substanz (Chloralhydrat) über concentrirter Schwefelsäure und gebranntem Kalk. — Das Chloral ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit, die durchdringend riecht und stark zu Thränen reizt, bei 94°,4 siedet und bei 18° das spec. Gew. 1,502 besitzt; es löst sich leicht in Wasser. Beim Aufbewahren verwandelt sich das Chloral in ein weisses, unlösliches Pulver, sogenanntes unlösliches Chloral, das beim Erhitzen auf 200° bis 250° zu dem gewöhnlichen flüssigen Chloral wird. Mit wenig Wasser vereinigt sich das Chloral zu Kry-

stallen von Chloralhydrat, C_2HCl_3O, H_2O, welche für sich unverändert destilliren, aber mit Schwefelsäure erhitzt wasserfreies Chloral liefern.

Das Chloral besitzt noch die wesentlichen Eigenschaften des Aldehyds: Es wird durch oxydirende Substanzen in Trichloressigsäure verwandelt, giebt mit Ammoniak eine Verbindung, liefert mit sauren schwefelsauren Alkalien krystallisirende Verbindungen. — Von wässrigen Alkalien wird es in Chloroform und Ameisensäure zerlegt:

$$C_2HCl_3O + H_2O = \underset{\text{Ameisen-säure.}}{CH_2O_2} + \underset{\text{Chloro-form.}}{CHCl_3}.$$

Das Chloral wird bei Destillation mit concentrirter Schwefelsäure zum Theil zersetzt; es bildet sich ein krystallinischer, bei 114° schmelzender Körper, der als Oel auf der Schwefelsäure schwimmend bleibt, während das unveränderte Chloral überdestillirt; dieser Körper ist Chloralid genannt und seine Zusammensetzung ist $C_5H_2Cl_6O_3$. (Städeler, Ann. 61, 104; 106, 253. Kekulé, Ann. 105, 293.) Das Chloralid krystallisirt aus heissem Weingeist in glasglänzenden Krystallen, lässt sich bei 200° unzersetzt überdestilliren, löst sich nicht in Wasser und zerfällt mit wässrigem Kali in Ameisensäure und Chloroform.

Parachloralid, C_2HCl_3O oder $C_4H_2Cl_6O_2$. (Cloez, Ann. 111, 180.) — Trocknes Chlor wird in vollkommen wasserfreien und anfangs abgekühlten Holzgeist geleitet; später destillirt man das Product im Chlorgasstrom über, vermischt es mit dem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure und destillirt es nach 24stündigem Stehen über Bleioxyd im Kohlensäurestrom. Bei 182° siedende, erstickend riechende Flüssigkeit, von 1,5765 spec. Gew. bei 14°, deren Dampf sich beim Erhitzen über den Siedepunkt zersetzt. Es löst sich nicht in Wasser, wird von Kalilauge in Ameisensäure und Chloroform zersetzt und liefert mit weingeistigem Ammoniak Ameisensäure und andere Producte.

Tribromaldehyd, Bromal, C_2HBr_3O. (Löwig, Ann. 3, 288.) — Absoluten Alkohol lässt man mit 3 bis 4 Th. Brom 10 bis 12 Tage stehen, destillirt $^3/_4$ ab und vermischt den Rückstand mit Wasser; die wässrige Lösung setzt beim Stehen Krystalle von Bromalhydrat ab, die beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure das Bromal als Oel fallen lassen, welches zuletzt über Kalk rectificirt wird. — Es ist ein über 100° siedendes Oel von 3,34 spec. Gew., das mit Kali in Ameisensäure und Bromoform zerfällt. — Bromalhydrat, $C_2HBr_3O, 2H_2O$, setzt sich aus der Lösung des Bromals in wenig Wasser in grossen Krystallen ab.

Parabromalid, C_2HBr_3O oder $C_4H_2Br_6O_2$. (Cloez l. c.) — Zu 1 Th. wasserfreiem Holzgeist setzt man allmälig 10 bis 12 Th. Brom, giesst die obere wässrige Lösung von Bromwasserstoffsäure ab, wäscht die untere mehrere Male mit Wasser und setzt sie der Luft aus, worauf sie bald zu Krystallen von Parabromalid erstarrt, die nach dem Abpressen aus heissem Weingeist umkrystallisirt werden. — Grosse

farblose Prismen, die bei 67° schmelzen, das spec. Gew. 3,107 besitzen, schon bei 200° anfangen sich zu zersetzen, sich nicht in Wasser, dagegen in Chloroform und starkem Weingeist lösen, und gegen wässriges Kali und weingeistiges Ammoniak sich wie das Parachloralid verhalten. Die Bildung geschieht nach der Gleichung:

$$2\,CH_4O + 4\,Br_2 = C_2HBr_3O + H_2O + 5\,HBr.$$

§. 138. Propylaldehyd, C_3H_6O, ist noch wenig bekannt. Er entsteht bei der Oxydation der Proteinstoffe und Behandlung des Propylglycolalkohols mit Chlorzink. Aus den gemengten Aldehyden, welche bei der Oxydation der Proteinstoffe sich bilden, scheidet man den zwischen 55° und 65° siedenden Theil, der grösstentheils Propylaldehyd ist und angenehm ätherisch riecht. (Guckelberger, Ann. 64, 48.) — Bei trockner Destillation der butteressigsauren Salze erhält man unter anderen Producten das Propylal, C_3H_6O, welches sich in Wasser, Weingeist und Aether in jedem Verhältniss löst, bei 66° siedet, von Kali gelb gefärbt wird, mit Ammoniak weder in wässriger, noch ätherischer Lösung Aldehydammoniak bildet, sich in concentrirten Lösungen der sauren schwefligsauren Alkalien unter Wärmeentwickelung löst und aus diesen Lösungen nach längerem Stehen in Form von schwefligsauren Propylal-Alkalien abscheidet. (Limpricht und Uslar, Ann. 94, 326.)

Butaldehyd, C_4H_8O. — Dieser Aldehyd ist in dem zwischen 68° und 75° siedenden Theile des aus Proteinsubstanzen gewonnenen Aldehydgemenges enthalten; er riecht ätherisch, wird von Kali gebräunt, reducirt Silber und giebt mit wässrigem Ammoniak ein Butaldehydammoniak. (Guckelberger l. c.) Nach Liebig (Ann. 70, 313) entsteht Butaldehyd bei Destillation des Leucins mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure. — Butyral, isomerisch mit dem Butaldehyd, entsteht zugleich mit vielen anderen Producten bei trockner Destillation des buttersauren Calciums; es siedet bei 95° und geht mit Ammoniak keine Verbindung ein. Von Salpetersäure wird es in Nitropropionsäure verwandelt; mit Chlor sind drei Substitutionsproducte erhalten worden: C_4H_7ClO, bei 141° siedend, $C_4H_6Cl_2O$, bei 200° siedend, und $C_4H_4Cl_4O$, nicht unzersetzt siedend. (Chancel, Journ. de Pharm. et de Chim. 7, 113.)

Valeraldehyd, $C_5H_{10}O$. — Er wurde zuerst von Dumas und Stas (Ann. 35, 156) aus Fuselöl durch Behandlung mit Salpetersäure dargestellt. — Eine sehr gute Bereitungsmethode ist von Parkinson (Ann. 90, 114) gegeben worden: In eine tubulirte Retorte bringt man eine lauwarme Lösung von 12⅓ Th. chromsaurem Kalium, fügt einen Kolben, der während der Operation sehr kalt gehalten werden muss, als Vorlage an und lässt durch ein im Tubulus befestigtes Trichterrohr in die Lösung des chromsauren Kaliums eine Mischung von 11 Th. Fuselöl, 16⅓ Th. Schwefelsäure und 16⅓ Th. Wasser tropfen. Die Masse erwärmt sich dabei so stark, dass fortwährend Valeraldehyd überdestillirt und erst nach Zusatz alles Fuselöls Erwärmung von aussen nothwendig wird. Die vom Destillat abgehobene Oelschicht schüttelt man mit einer Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium, presst den nach 24 Stunden ausgeschiedenen Krystallbrei ab und gewinnt daraus durch De-

stillation mit einer Sodalösung den Valeraldehyd, der zuletzt noch entwässert und mit eingesenktem Thermometer rectificirt wird.

Der reine Valeraldehyd riecht nach Aepfeln und zugleich erstickend, löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. — Mit weingeistigem Kali vermischt erhitzt er sich bis zum Sieden unter Bildung von valeriansaurem Kalium und einem indifferenten, dickflüssigen, sehr angenehm riechenden Liquidum, das aber keinen constanten Siedepunkt besitzt. Dieselben Producte scheinen beim Erhitzen des Valeraldehyds mit verdünnter Schwefelsäure auf 100° im zugeschmolzenen Rohre zu entstehen.

Von den Verbindungen mit sauren schwefligsauren Alkalien krystallisirt die Natriumverbindung, $2(C_5H_9NaSO_3) + 3H_2O$, in perlglänzenden Blättchen, die in kaltem Wasser schwer, in Weingeist und Aether nicht löslich sind und beim Erhitzen mit Wasser auf 80° bis 90° unter Abscheidung von Valeraldehyd zersetzt werden. (Parkinson, Ann. 90, 117.) — Die Ammoniumverbindung, $C_5H_9(NH_4)SO_3$, geht mit den Wasserdämpfen über, wenn eine Lösung des Valeraldehyds in wässrigem saurem schwefligsaurem Ammonium destillirt wird; sie setzt sich aus dem Destillat bei freiwilliger Verdunstung in Blättchen ab. (Ebersbach, Ann. 106, 264.)

Mit Phosphorchlorid bildet der Valeraldehyd eine bei 130° siedende Verbindung, $C_5H_{10}Cl_2$, die ätherisch riecht und bei 24° das spec. Gew. 1,05 besitzt; beim Behandeln mit weingeistigem Kali entsteht wahrscheinlich C_5H_9Cl aus derselben. (Ebersbach, l. c.) Essigsäureanhydrid verbindet sich mit dem Valeraldehyd beim Erhitzen auf 200° zu einer angenehm ätherisch riechenden Verbindung, $\left.\begin{matrix}C_5H_{10}\\(C_2H_3O)_2\end{matrix}\right\}O_2$, die bei 195° siedet und das spec. Gew. 0,963 besitzt; gepulvertes Aetzkali zerlegt es in Essigsäure und Valeraldehyd. Dieselbe Verbindung bildet sich bei mehrstündigem Erhitzen von 1 Mol. Valeraldehyd mit 2 Mol. Essigsäure auf 200°. (Guthrie und Kolbe, Ann. 109, 298.)

Natrium löst sich im Valeraldehyd unter Wärme- und Wasserstoffentwickelung und es entsteht eine gallertartige, zuweilen krystallinische Verbindung, die, mit Jodäthyl oder Chloracetyl behandelt, Jod- oder Chlornatrium abscheidet und eigenthümliche Verbindungen bildet.

Valeral, $C_5H_{10}O$, findet sich unter den Destillationsproducten des valeriansauren Kaliums; es gleicht sehr dem Valeraldehyd, siedet zwischen 100° und 110°, und geht mit saurem schwefligsaurem Natrium und Ammoniak Verbindungen ein, die den aus Valeraldehyd dargestellten vollkommen gleichen. (Chancel, J. f. prakt. Ch. 36, 447. Ebersbach l. c.)

Oenanthol, $C_7H_{14}O$. — Es wurde 1827 von Bussy und Lecanu entdeckt, dann von Bussy (J. f. prakt. Ch. 37, 92), Williamson (Ann. 61, 38), Tilley (Ann. 67, 105) u. A. näher untersucht. — Ricinusöl wird der trocknen Destillation unterworfen, nachdem es, um das nach einiger Zeit eintretende Aufschäumen zu verhindern, mit so viel trocknem Sande gemengt ist, dass ein dicker Brei entsteht. Das zuerst übergehende $^1/_6$ des Oels

enthält das Oenanthol. Zur Reinigung (Bertagnini, Ann. 85, 281) schüttelt man es mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium und behandelt das abgeschiedene önanthylschwefligsaure Natrium zur Reindarstellung des Oenanthols, wie beim Valeraldehyd beschrieben ist. Ricinusölsaures Natrium liefert bei trockner Destillation Oenanthol. (Städeler.)

Das Oenanthol ist farblos, riecht eigenthümlich und verwandelt sich an der Luft oder beim Kochen mit Salpetersäure oder chromsaurem Kalium und Schwefelsäure in Oenanthylsäure. Beim Vermischen mit weingeistigem Kali bildet sich unter starker Wärmeentwickelung Oenanthylsäure und ein indifferentes Oel, dessen Siedepunkt sich bei der Destillation allmälig über 350° erhebt; dieselbe Zersetzung bewirkt verdünnte Schwefelsäure in höherer Temperatur und aus dem dabei gebildeten neutralen Oel lässt sich durch Destillation ein bei 260° bis 270° siedendes Product abscheiden, dessen Zusammensetzung $C_{11}H_{20}O$ zu sein scheint.

Das Oenanthol absorbirt Ammoniakgas und es scheiden sich zuerst Krystalle ab, die später verschwinden, während das Oenanthol dickflüssig wird; Wasser zerlegt die Ammoniakverbindung sogleich.

Oenantholschweflige Säure, $\left.\begin{matrix} SO'' \\ (C_7H_{13})H \end{matrix}\right\} O_2$, entsteht beim Einleiten von schwefliger Säure in eine Mischung von Wasser und Oenanthol; sie löst sich in Wasser, wird beim Erwärmen der Lösung oder unter der Glocke der Luftpumpe in Oenanthol und schweflige Säure zerlegt, fällt Barium, Strontium, Calcium und Bleisalze, und zerlegt die meisten Natriumsalze unter Bildung von önantholschwefligsaurem Natrium. (Mendeljeff, Ann. 110, 241.) Die Alkalisalze der önantholschwefligen Säure lassen sich durch Schütteln des Oenanthols mit concentrirten Lösungen der sauren schwefligsauren Alkalien erhalten. Das Natriumsalz, $C_7H_{13}NaSO_3 + 2H_2O$, krystallisirt aus heisser, wässriger Lösung in grossen Blättern; Chlorbarium fällt aus der Lösung die Bariumverbindung $C_7H_{13}BaSO_3$ in glänzenden Schuppen. — Oenantholschwefligsaures Ammonium, $C_7H_{13}(NH_4)SO_3$, kann in Krystallen durch Vermischen des Oenanthols mit einer Lösung von saurem schwefligsaurem Ammonium, oder beim Einleiten von schwefliger Säure in eine weingeistige Lösung des Oenantholammoniaks (mit Ammoniakgas gesättigtes Oenanthol) gewonnen werden.

Das önantholschwefligsaure Ammonium liefert bei der Destillation mit dem Vierfachen eines Gemenges von 3 Th. Aetzkalk und 1 Th. Kalkhydrat eine flüchtige Basis, Tricapronylamin, $\left.\begin{matrix} C_6H_{13} \\ C_6H_{13} \\ C_6H_{13} \end{matrix}\right\} N$, die auch beim Erhitzen des önantholschwefligsauren Ammoniums auf 260° bis 270° entsteht. Sie ist eine blassgelbe Flüssigkeit, riecht ammoniakalisch, löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, ist leichter als Wasser und siedet bei 260°; an der Luft und in Berührung mit Wasser färbt sie sich braun. Die Salze des Tricapronylamins sind zerfliesslich. Salzsaures Tricapronylamin, $C_{18}H_{39}N, HCl$, scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure zu einer weingeistigen Lösung der Base in rothen Oeltropfen ab. Die Platinverbindung, $C_{18}H_{39}N, HCl, PtCl_2$, wird aus der weingeistigen Lösung der salzsauren Verbindung in seideglänzenden,

gelben Blättchen gefällt, die ziemlich leicht in Wasser, wenig in absolutem Alkohol und kaum in Aether löslich sind. — Jodäthyl verwandelt das Tricapronylamin bei 100° oder auch in mehreren Wochen bei gewöhnlicher Temperatur in das Jodür des Aethyltricapronylammoniums, $(C_6H_{13})_3(C_2H_5)NJ$, eine dicke, kirschrothe Flüssigkeit. (Petersen und Gössmann, Ann. 101, 310. Petersen, Ann. 102, 312.)

Mit Phosphorchlorid zersetzt sich das Oenanthol unter starker Wärmeentwickelung in Phosphoroxychlorid und Oenantholchlorür, $C_7H_{14}Cl_2$, ein wasserhelles, nicht unangenehm riechendes Liquidum, das bei 191° siedet. Durch anhaltendes Kochen mit weingeistigem Kali oder Natriumalkoholat wird es in Salzsäure und Chlorönanthol, $C_7H_{13}Cl$, zerlegt, das wie die vorhergehende Verbindung riecht und bei 155° siedet. Aus beiden Verbindungen erzeugt Natrium den Kohlenwasserstoff Oenanthylen, C_7H_{14}. (Limpricht, Ann. 103, 80.)

Das Oenanthol wird in eine andere Modification, Metönanthol, verwandelt, wenn man es in Berührung mit gewöhnlicher Salpetersäure 24 Stunden bei 0° stehen lässt. Das Metönanthol bildet spröde Krystalle, die bei + 5° bis + 6° zu einem wasserhellen Oel schmelzen, das bei 230° siedet. (Bussy.)

Caprylaldehyd, $C_8H_{16}O$. — Die bei Destillation des Ricinusöls mit Kalihydrat auftretende Flüssigkeit, welche nach früheren Untersuchungen ein Gemenge von Caprylalkohol und Caprylaldehyd sein sollte, enthält nicht diese letzte Verbindung, sondern einen isomerischen Aceton, Methyl-Oenanthol. (Städeler, Chem. Centralbl. 1858, 81.)

Caprinaldehyd, $C_{10}H_{20}O$, soll ein Hauptbestandtheil des Rautenöls (von Ruta graveolens) sein. Durch Schütteln des Rautenöls mit sauren schwefligsauren Alkalien, Zerlegen des abgeschiedenen caprinschwefligsauren Salzes und Rectification des abgehobenen Oels mit eingesenktem Thermometer erhält man den Caprinaldehyd rein. Nach Gerhardt (Ann. 67, 242) ist der nur durch Destillation gereinigte Caprinaldehyd eine unangenehm riechende, bei — 1° bis — 2° krystallisirende, bei 228° bis 230° siedende Flüssigkeit von 0,837 spec. Gew. bei 18°. Ammoniakgas durch die abgekühlte alkoholische Lösung des Caprinaldehyds geleitet bildet eine Krystallmasse, die sich bei 0° in Ammoniak und den Aldehyd zerlegt.

Caprinaldehydschwefligsaure Salze hat Bertagnini (Ann. 85, 283) entdeckt. — Das Ammoniumsalz, $C_{10}H_{19}(NH_4)SO_3 + 2H_2O$, krystallisirt aus kochendem Weingeist in glänzenden Blättchen. Das Kaliumsalz und Natriumsalz bilden ebenfalls Blättchen.

Der Caprinaldehyd verwandelt sich in eine isomerische Modification, die angenehm nach Früchten riecht, auch bei 230° bis 235° siedet, aber in niedriger Temperatur Krystalle bildet, die erst bei + 13° schmelzen, wenn in die Lösung des Caprinaldehyds in Weingeist Salzsäuregas geleitet wird; man scheidet durch Zusatz von Wasser diese Modification des Caprinaldehyds aus der Lösung ab. (Gerhardt l. c.)

Nach Williams (Ann. 107, 374) enthält das Rautenöl einen Aldehyd, $C_{11}H_{22}O$, Enodyl-Aldehyd, der eine farblose Flüssigkeit

ist, nach Früchten und ganz verschieden von der Raute riecht, bei 7° zu einer camphorähnlichen Masse erstarrt, bei 213° siedet und bei 15° das spec. Gew. 0,8497 besitzt. — Ferner soll im Rautenöl in geringer Menge der Laurinaldehyd, $C_{12}H_{24}O$, vorkommen, der bei 232° siedet.

Palmitylaldehyd, $C_{16}H_{32}O$. (Fridau, Ann. 83, 23.) — Cetylalkohol wird mit chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure erwärmt und das Product nach dem Waschen mit Wasser aus Weingeist und Aether umkrystallisirt. Der Palmitylaldehyd schmilzt bei 52°, erstarrt wieder bei 50° zu einer strahligen Masse und bräunt sich bei 160°.

§. 139. Aldehydammoniake. — Schon §. 136 ist erwähnt, dass die Aldehyde isomerisch mit den Aethern der zweisäurigen Glycolalkohole sind und dass die Aldehydammoniake, den Aminsäuren der zweibasischen Säuren entsprechend, auf den gemischten Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$ zu beziehen sind.

Man kennt nur wenige dieser Verbindungen:

C_2H_7NO,	$C_4H_{11}NO$,	$C_5H_{13}NO$,
Acetaldehydammoniak.	Butaldehydammoniak.	Valeraldehydammoniak.

und nur eine Darstellungsmethode derselben, nämlich Zusammenbringen der Aldehyde mit Ammoniak. — Ausführlicher ist nur das Acetaldehydammoniak untersucht, auf es beziehen sich daher vorzugsweise die im Folgenden angegebenen Eigenschaften.

Die Aldehydammoniake sind krystallisirende Verbindungen, von welchen sich einige unzersetzt verflüchtigen; mit Säuren vereinigen sie sich nicht, wenigstens sind derartige Verbindungen noch unbekannt, sondern sie werden von denselben in Ammoniak und Aldehyd zersetzt, z. B.:

$$C_2H_7NO + HCl = C_2H_4O + NH_4Cl.$$

Auch Verbindungen mit den Metallen sind noch unbekannt; die Alkalien entwickeln aus ihnen kein Ammoniak. Beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren tritt Zersetzung in Ammoniak, Wasser, flüssige und feste Basen ein; das Radical C_nH_{2n} erleidet dabei dieselbe Veränderung, wie das Radical des isomerischen Glycolalkohols z. B. beim Erhitzen seines Chlorürs mit Kali, es giebt 1 At. H ab und geht über in ein einatomiges Radical, C_nH_{2n-1}: Aus dem Radical C_2H_4 entsteht das Radical C_2H_3.

Mit dem Anhydrid der schwefligen Säure gehen die Aldehydammoniake krystallisirende Verbindungen ein:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\C_2''H_4\end{matrix}\right\}N, SO_2 \quad \left.\begin{matrix}\\H\end{matrix}\right\}O \qquad \text{oder} \qquad \left.\begin{matrix}S''O\\(C_2H_3)NH_4\end{matrix}\right\}O_2.$$

Mit Schwefelwasserstoff zersetzen sie sich in eine schwefelhaltige Base, Ammoniak und Wasser, z. B.:

$$3\,C_2H_7NO + 2\,H_2S = \underset{\text{Thialdin.}}{C_6H_{13}NS_2} + 2\,NH_3 + 3\,H_2O.$$

Ueber die Constitution dieser schwefelhaltigen Basis wissen wir nur so viel, dass sie mit den Alkoholjodüren sich zu dem Jodür einer Ammoniumbasis vereinigt, sie also eine Nitrilbasis ist, in welcher die 3 At. H des Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ durch ein einziges dreiatomiges Radical, $C_6H_{13}S_2$, oder auch durch mehrere Radicale ersetzt sind. — Aehnliche Verbindungen in anderen Gruppen sind noch nicht untersucht, so dass man nicht die Analogie zur Aufstellung einer rationellen Formel benutzen kann; auch lässt sich dieselbe nicht aus den Metamorphosen ableiten, weil nur das Verhalten gegen Silberoxyd bekannt ist, mit welchem die Base (das Thialdin) sich in Aldehyd, Essigsäure und Ammoniak zerlegt.

Eine einigermassen ähnliche Metamorphose erleidet das Aldehydammoniak, wenn es mit Blausäure und wenig Salzsäure vermischt bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen wird; es entsteht ein krystallisirender Körper, Hydrocyanaldin, nach folgender Gleichung:

$$3\,C_2H_7NO + 3\,CNH + 2\,HCl = \underset{\text{Hydrocyan-aldin.}}{C_9H_{12}N_4} + 3\,H_2O + 2\,NH_4Cl.$$

Ueber seine Constitution ist ebenfalls noch nichts bekannt.

Wird eine Mischung von Blausäure und Aldehydammoniak mit überschüssiger Salzsäure gekocht, so entstehen andere Verbindungen, die als die Aminsäuren der Glycolsäuren betrachtet werden können; z. B.:

$$\underset{\text{Acetaldehyd-ammoniak.}}{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\\C_2H_4\end{matrix}\right\}N\\\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}} + CNH + H_2O = \underset{\text{Alanin.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\\C''O\end{matrix}\right\}N \atop \left.\begin{matrix}C_2''H_4\\H\end{matrix}\right\}O} + NH_3.$$

§. 140. Aldehydammoniak, $\left.\begin{matrix}H\\H\\C_2H_4\end{matrix}\right\}N \atop \left.\begin{matrix}C_2H_4\\H\end{matrix}\right\}O$. — Es wurde von Döbereiner 1835 entdeckt und von Liebig (Ann. 14, 133) genauer untersucht. Man gewinnt es durch Vermischen des entwässerten Aldehyds (der noch unrein sein kann) mit dem doppelten Volumen Aether und Einleiten von trocknem Ammoniakgas in die kalt gehaltene Mischung. Schon während des Einleitens des Ammoniaks setzt sich die Verbindung in Krystallen ab, die man zwischen Papier abpresst und über Schwefelsäure trocknet. — Das Aldehydammoniak krystallisirt in glänzenden, spitzen Rhomboedern, die leicht zerreiblich sind, bei 70° bis 80° schmelzen und bei 100° theilweise

unverändert destilliren; die Krystalle besitzen einen eigenthümlichen Geruch, lösen sich leicht in Wasser, weniger in Weingeist und noch weniger in Aether, färben sich beim Aufbewahren leicht gelb, zerfliessen zu einem gelben Oel, wenn sie unter Aether oder einer Mischung von Weingeist und Aether aufbewahrt werden, werden durch Säuren unter Abscheidung des Aldehyds zersetzt und entwickeln mit concentrirtem wässrigem Kali kein Ammoniak.

In der concentrirten wässrigen Lösung bringt Silberlösung einen weissen Niederschlag hervor, der sich schwer in Weingeist, leicht in Wasser löst und beim Kochen der Lösung die Hälfte des Silbers regulinisch ausscheidet.

Das Aldehydammoniak entwickelt bei 100° Ammoniak und Wasser, und es bleibt ein brauner Rückstand, der wesentlich aus Acetammoniumoxydhydrat, $N(C_2H_3)_4HO$, besteht:

$$4\,C_2H_7NO = N(C_2H_3)_4HO + 3\,NH_3 + 3\,H_2O.$$

Zur Reinigung wird dieser braune Rückstand in Wasser gelöst und mit Kali daraus in Flocken gefällt, dann in Weingeist gelöst, mit Kohlensäure behandelt und nach dem Abdampfen der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Nach viermaliger Wiederholung erhält man die Basis aus weingeistiger Lösung als harzige, spröde Masse von rothbrauner Farbe, die sich bei 180° zersetzt und mit Säuren nicht krystallisirende Salze bildet. Die Platinverbindung, $N(C_2H_3)_4Cl, PtCl_2$, ist ein gelbbrauner, unkrystallinischer Niederschlag. (Heintz und Wislicenus, Chem. Centralbl. 1859, 61.)

Jodmethyl scheint selbst bei 100° nicht auf trocknes Aldehydammoniak einzuwirken, aber aus einer weingeistigen Lösung des letztern scheiden sich nach Zusatz von Jodmethyl bald Krystalle von jodwasserstoffsaurem Trimethylamin ab und die Lösung hinterlässt bei der Destillation im Wasserbade, wobei ausser Jodmethyl und Alkohol noch Aldehyd übergeht, einen braunen Syrup. (Diez, Ann. 90, 301.)

Schweflige Säure vereinigt sich mit dem Aldehydammoniak. (Redtenbacher, Ann. 65, 40.) Die Verbindung, $\left.\begin{matrix} H \\ H \\ C_2H_4 \end{matrix}\right\} NSO_2 \quad \left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ H \end{matrix}\right\} O$, gewinnt man in kleinen prismatischen Krystallen, wenn durch die abgekühlte alkoholische Lösung des Aldehydammoniaks schweflige Säure geleitet wird; sie löst sich leicht in Wasser und verdünntem Weingeist, schwierig in absolutem Weingeist und kann aus der Lösung nicht wieder in Krystallen erhalten werden; Säuren entwickeln schweflige Säure und Aldehyd, und in Lösung bleibt ein Ammoniumsalz. — Bei der Destillation dieser Verbindung mit Kalk gehen Ammoniak und eine flüchtige Aminbase über; beim Erhitzen für sich im zugeschmolzenen Rohre auf 140° bis 150° treten Ammoniak, dieselbe Aminbasis, Schwefel, Schwefelsäure und einige andere Producte auf; bei Destillation der concentrirten wässrigen Lösung geht zuerst eine ammoniakalische Flüssigkeit über,

es scheidet sich Schwefel ab, Kohlensäure entweicht und zwischen 128⁰ bis 150⁰ destillirt ein knoblauchartig riechendes Oel, wahrscheinlich Zweifach-Schwefeläthyl, über, zuletzt entwickelt sich wieder die Aminbase. (Gössmann, Ann. 91, 122. Petersen, Ann. 102, 317.) Die Aminbase, welche immer auftritt, wurde zuerst für Aethylamin, später für Bimethylamin gehalten. (Das Auftreten von Aethylamin ist leichter zu verstehen, als das des Bimethylamins; es würde das Radical C_2H_4 sich mit noch 1 At. H zu C_2H_5 (Aethyl) vereinigen, wie dieses z. B. bei Destillation des Alanins und Erhitzen des Elayls mit Schwefelsäure und Wasser oder mit Salzsäure geschieht; auch das gleichzeitige Auftreten des Zweifach-Schwefeläthyls spricht für eine Umwandlung des C_2H_4 in C_2H_5.)

Eine Verbindung des Aldehydammoniaks mit schwefliger Säure von gleicher Zusammensetzung, aber anderen Eigenschaften, bildet sich beim Einleiten von schwefliger Säure in eine Lösung des unter Weingeist und Aether mit der Zeit zerflossenen Aldehydammoniaks; sie bildet krystallinische Krusten und unterscheidet sich von der vorhergehenden isomerischen Substanz dadurch, dass sie umkrystallisirt werden kann und erst über 150⁰ zersetzt wird. (Petersen, Ann. 102, 324.)

Schwefelkohlenstoff zur weingeistigen Lösung des Aldehydammoniaks gefügt bewirkt die Ausscheidung weisser Krystalle von Carbothialdin, $C_5H_{10}N_2S_2$. (Liebig und Redtenbacher, Ann. 65, 43.) Es ist in Wasser und kaltem Aether kaum, in kaltem Weingeist schwer, in kochendem Weingeist leicht löslich, wird von Säuren im ersten Augenblick unverändert gelöst, zerfällt aber beim Kochen damit in Ammoniak, Schwefelkohlenstoff und Aldehyd. Die Bildung erfolgt nach der Gleichung

$$2\,C_2H_7NO + CS_2 = C_5H_{10}N_2S_2 + 2\,H_2O.$$

Ueber die Gruppirung der Elemente in dem Carbothialdin lassen sich mit Wahrscheinlichkeit noch keine Vermuthungen aufstellen.

In der Lösung des Aldehydammoniaks in 12 bis 16 Th. Wasser, der noch wenig Ammoniak zugemischt ist, bewirkt Schwefelwasserstoff nach einiger Zeit eine Abscheidung von Krystallen, welche Thialdin, $C_6H_{13}NS_2$, sind. (§. 139.) (Liebig und Wöhler 1847. Ann. 61, 1.) Es krystallisirt in Form des Gypses, riecht unangenehm, ist leicht in Alkohol und Aether, wenig in Wasser löslich, besitzt das spec. Gew. 1,191 bei 18⁰, schmilzt bei 43⁰ und erstarrt wieder krystallinisch, verdampft bei gewöhnlicher Temperatur, zersetzt sich jedoch bei der Destillation; mit Wasserdämpfen verflüchtigt es sich unverändert. Beim Aufbewahren verwandelt sich das Thialdin allmälig in eine braune, harzige Masse. — Die weingeistige Lösung des Thialdins giebt mit Bleizucker einen gelben, zuletzt schwarz werdenden Niederschlag, mit Silberlösung einen anfangs weissen, bald ebenfalls schwarz werdenden Niederschlag; beim Erwärmen mit der Silberlösung fällt Schwefelsilber, Aldehyd wird entwickelt und in Lösung bleibt salpetersaures Ammonium, von Wasser und Silberoxyd wird es auf gleiche Weise in Aldehyd (Essigsäure) und Ammoniak zerlegt. — Salzsaures Thialdin, $C_6H_{13}NS_2,HCl$, krystallisirt in farblosen Prismen, die sich leicht in Wasser lösen.

Jodmethyl, Jodäthyl und Jodamyl führen das Thialdin bei gewöhnlicher Temperatur in die Jodüre des Methyl-, Aethyl- oder Amylthialdins über, Jodmethyl bewirkt diese Umsetzung schon in einigen Stunden, Jodamyl muss wochenlang mit dem Thialdin in Berührung sein; werden die Jodüre mit dem Thialdin erwärmt, so entstehen harzige Producte einer tiefer eingreifenden Zersetzung. Die Krystalle des Methylthialdinjodürs, $(C_6H_{13}S_2)(CH_3)NJ$, lösen sich in Wasser und Weingeist, nicht in Aether, werden von kalter Kalilauge nicht angegriffen, beim Kochen damit unter Abscheidung einer braunen harzartigen Masse (Aldehydharz) zersetzt; Silberoxyd fällt aus der wässrigen Lösung des Jodürs Jodsilber, gleich darauf wird aber auch die Ammoniumbase zersetzt, indem sich Schwefelsilber, Aldehyd, Ammoniak und Tetramethylammoniumoxydhydrat bilden; mit Silbersalzen tritt eine ganz ähnliche Zersetzung ein. (Hofmann, Ann. 103, 93.)

Das Hydrocyanaldin, $C_9H_{12}N_4$, welches sich bildet, wenn Aldehydammoniak mit Blausäure und wenig Salzsäure vermischt sich selbst überlassen wird (§. 139), wurde 1854 von Strecker entdeckt. (Ann. 91, 349.) Es scheidet sich aus heisser wässriger Lösung in farblosen Schuppen ab, löst sich wenig in Aether und kaltem Wasser, leicht in Alkohol und heissem Wasser, schmilzt in höherer Temperatur, sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt, wird aber bei raschem Erhitzen zerstört. Es reagirt nicht auf Lackmus, scheint auch keine Verbindungen mit Säuren einzugehen; beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure entwickelt es Blausäure und der Rückstand auf Zusatz von Kali Ammoniak; Salpetersäure entwickelt den Geruch nach Aldehyd beim Erwärmen, wird Salpetersäure und Silberlösung hinzugefügt, so fällt Cyansilber; Kalilauge treibt in höherer Temperatur Ammoniak aus und zugleich scheidet sich Aldehydharz ab.

Beim Erhitzen des Aldehydammoniaks mit Blausäure und überschüssiger Salzsäure entsteht Alanin. (§. 139.)

Butyraldehydammoniak, $\left.\begin{matrix}H\\H\\C_4H_8\end{matrix}\right\}N \quad \left.\begin{matrix}C_4H_8\\H\end{matrix}\right\}O$. (Guckelberger 1847. Ann. 64, 53.) — Verdünntes wässriges Ammoniak scheidet aus dem Butyraldehyd diese Verbindung in spitzen rhombischen Oktaedern ab. Sie lösen sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, schmelzen bei langsamem Erhitzen und scheinen unverändert zu destilliren, zersetzen sich aber sogleich bei raschem Erhitzen. Kali entwickelt in der Kälte kein Ammoniak, Säuren setzen sogleich Butyraldehyd in Freiheit, Schwefelwasserstoff bildet eine (dem Thialdin homologe) basische Verbindung.

Valeraldehydammoniak, $\left.\begin{matrix}H\\H\\C_5H_{10}\end{matrix}\right\}N \quad \left.\begin{matrix}C_5H_{10}\\H\end{matrix}\right\}O$. — Es wurde von Keller 1849 (Ann. 72, 35) entdeckt und bildet sich, wenn Valeraldehyd oder

Valeral mit etwa 1000 Th. Wasser und wenig Ammoniak vermischt längere Zeit stehen gelassen wird. (Ebersbach, Ann. 106, 263.) Die Krystalle dieser Verbindung lösen sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether; sie liefern beim Kochen mit Blausäure und Salzsäure Leucin, und wenn sie in Wasser vertheilt mit Schwefelwasserstoff behandelt werden, Valeraldin. — Valeraldin, $C_{15}H_{31}S_2N$. (Beissenhirtz, Ann. 90, 109.) — Es ist ein farbloses, dickflüssiges Oel (vielleicht nach längerem Stehen krystallisirend), riecht nicht stark, aber sehr widerlich, löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether und scheint sich unzersetzt zu verflüchtigen. Mit Salzsäure geht es eine Verbindung ein, $C_{15}H_{31}S_2N, HCl$, die aus heissem Weingeist in Nadeln krystallisirt und aus deren wässriger Lösung salpetersaures Silber Chlorsilber fällt, dem sich bald Schwefelsilber beimengt.

Acetone, $C_nH_{2n}O$.

§. 141.

	Formel und Gewicht eines Moleculs.	Schmelzpunkt.	Siedepunkt.	Specifisches Gewicht.	Spec. Gew. des Dampfes (berechnet).	Spec. Volumen (berechnet).
Aceton	C_3H_6O 58		56°	0,814 bei 0°	2,01	78,2
Propion	$C_5H_{10}O$ 86		100° 110°(?)		2,98	122,2
Butyron	$C_7H_{14}O$ 114		144°	0,83	3,95	166,2
Valeron	$C_9H_{18}O$ 142		166°(?)		4,92	210,2
Capron	$C_{11}H_{22}O$ 170				5,89	254,2
Oenanthaceton . . .	$C_{13}H_{26}O$ 198	+ 30°	264°	0,825 bei + 30°	6,86	298,2
Caprylon	$C_{15}H_{30}O$ 226	+ 40°	278°	höher als 0,89°	7,83	342,2
Lauron	$C_{23}H_{46}O$ 338	+ 66°			11,70	518,2
Myriston	$C_{27}H_{54}O$ 394	+ 75°			13,64	606,2

Die physikalischen Eigenschaften sind mit Zuverlässigkeit nur bei einigen Acetonen bestimmt, weil es sehr schwierig ist, sie vollkommen rein darzustellen.

Die Acetone zeigen keine Reaction auf Pflanzenfarben, sind mit Ausnahme des ersten, C_3H_6O, unlöslich in Wasser und besitzen häufig einen eigenthümlichen ätherischen Geruch.

Die Acetone entstehen bei trockner Destillation vieler Salze der fetten Säuren. Nimmt man an, dass sie zu den Aldehyden in demselben Verhältniss stehen, wie die Aether zu den Alkoholen, z. B.:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\}, \qquad \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ CH_3 \end{matrix}\right\},$$

Acetaldehyd. Acetaceton.

so lässt sich die Bildung der in obiger Tabelle angeführten Acetone leicht nach folgender Gleichung erklären:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ Ca \end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ Ca \end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ CH_3 \end{matrix}\right\} + CCa_2O_3.$$

Essigsaures Calcium. Aceton.

Auch die Bildung der folgenden Acetone, die bei der Destillation einer Mischung zwei verschiedener Salze entstehen, ist nach dieser Gleichung leicht verständlich:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ Ca \end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix} C_5H_9O \\ Ca \end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix} C_5H_9O \\ CH_3 \end{matrix}\right\}, \text{ oder } \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_4H_9 \end{matrix}\right\} + CCa_2O_3.$$

Essigsaures Calcium. Valeriansaures Calcium. Methyl-Valeryl-Aceton. oder Butyl-Acetyl-Aceton.

Man hat sich daran zu erinnern, dass die Essigsäure z. B. als Methyl-Ameisensäure, $\left.\begin{matrix} C(CH_3)O \\ H \end{matrix}\right\}O$, angesehen werden kann; bei Destillation der Salze tritt dann von einem Molecül der Essigsäure das Radical Acetyl mit dem Radical Methyl des andern Molecüls Essigsäure in Verbindung, während die von beiden Molecülen des essigsauren Salzes bleibenden Reste kohlensaures Calcium bilden.

Bei der Destillation der fettsauren Salze treten jedoch noch andere Producte auf, welche die Zersetzung keineswegs so einfach erscheinen lassen, wie obige Gleichungen angeben. Bei der Destillation des buttersauren Calciums z. B. hat man, mit Ausnahme von zweien, die folgenden Verbindungen mit Sicherheit nachgewiesen:

C_4H_8O	(Butyral	$= \left.\begin{matrix} C_4H_7O \\ H \end{matrix}\right\}$)
$C_5H_{10}O$	(Methyl-Butyral	$= \left.\begin{matrix} C_4H_7O \\ CH_3 \end{matrix}\right\}$?)
$C_6H_{12}O$	(Aethyl-Butyral	$= \left.\begin{matrix} C_4H_7O \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\}$?)
$C_7H_{14}O$	(Butyron; Propyl-Butyral	$= \left.\begin{matrix} C_4H_7O \\ C_3H_7 \end{matrix}\right\}$?)
$C_8H_{16}O$	(Methyl-Butyron	$= \left.\begin{matrix} C_7H_{13}O \\ CH_3 \end{matrix}\right\}$?)
$C_9H_{18}O$	(Aethyl-Butyron	$= \left.\begin{matrix} C_7H_{13}O \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\}$?)
$C_{10}H_{20}O$	(Propyl-Butyron	$= \left.\begin{matrix} C_7H_{13}O \\ C_3H_7 \end{matrix}\right\}$?)
$C_{11}H_{22}O$	(Butyl-Butyron	$= \left.\begin{matrix} C_7H_{13}O \\ C_4H_9 \end{matrix}\right\}$?)

Es ist schwer, schon jetzt rationelle Formeln (Umsetzungsformeln) für diese Verbindungen aufzustellen, da ihre Zersetzungen noch zu wenig studirt sind; die Namen und Formeln wie Methyl-Butyron $= \left.\begin{matrix} C_7H_{13}O \\ CH_3 \end{matrix}\right\}$ sind nur vorläufig zur Bezeichnung dieser Verbindungen gewählt.

Für die Ableitung der Acetone vom Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$ lässt sich, wie für die Aldehyde, nur das specifische Volumen anführen, nach welchem $Θ$ mit dem Werthe 12,2, also im Radical, in den Acetonen enthalten ist.

Die Acetone oxydiren sich nicht an der Luft; bei Behandlung mit oxydirenden Substanzen scheinen zwei Säuren zu entstehen, z. B. aus Acetaceton Essigsäure und Ameisensäure. Mit sauren schwefligsauren Alkalien gehen die Acetone mit niedrigem Kohlenstoffgehalt gleich den Aldehyden krystallisirende Verbindungen ein:

$$Є_3H_5NaSΘ_3 + H_2Θ.$$

Schwefligsaures Aceton-Natrium.

(Nimmt man für diese Verbindungen dieselbe Constitution wie für die Aldehydverbindungen an, $\left.\begin{matrix}SΘ\\(Є_3H_5)Na\end{matrix}\right\}Θ_2$, so könnte man den Acetonen die rationelle Formel $\left.\begin{matrix}Є_3H_5\\H\end{matrix}\right\}Θ$ geben.)

§. 142. Formylaceton ist unbekannt; construirt man seine Formel nach der für die Bildung der Acetone gegebenen Gleichung, so würde er $ЄH_2Θ$, d. h. isomerisch mit dem Formaldehyd sein.

Aceton, $Є_3H_6Θ$. — Es wurde schon im 16. Jahrhundert durch Destillation des Bleizuckers dargestellt, seine Zusammensetzung aber erst von Liebig und Dumas ermittelt.

Man unterwirft in einer Retorte essigsaures Calcium, essigsaures Natrium, oder ein anderes essigsaures Salz der trocknen Destillation. Oder mengt 4 Pfd. Bleizucker mit 1 Pfd. gebranntem Kalk und bringt die Masse nach der Selbsterhitzung in eine eiserne Quecksilberflasche, in welcher man sie der Destillation unterwirft. Das rohe Product wird mit sehr wenig chromsaurem Kalium und Schwefelsäure destillirt, entwässert und aus dem Wasserbade rectificirt. — Aceton tritt auf, wenn die Dämpfe der Essigsäure durch ein rothglühendes Rohr geleitet werden; bei der trocknen Destillation des Holzes, des mit Kalk gemengten Zuckers oder Gummis; bei der trocknen Destillation der Citronensäure, oder beim Erhitzen dieser Säure mit concentrirter Schwefelsäure u. s. w.

Viele Producte im rohen Holzgeist, die man Xylit, Lignon u. s. w. genannt hat, scheinen mehr oder weniger reines Aceton zu sein, und ihre Zersetzungsproducte sind zum Theil hier unter Aceton aufgeführt.

Das Aceton ist eine wasserhelle Flüssigkeit, von angenehmem ätherischem Geruch, ist leicht entzündlich, löst sich in Wasser, Weingeist und Aether und löst viele Salze, die auch in Weingeist löslich sind, aber nicht Chlorcalcium. Es verbindet sich mit den sauren schwefligsauren Alkalien. (Limpricht, Ann. 93, 239). Die Kaliumverbindung, $(Є_3H_5KSΘ_3) + H_2Θ$, und Natriumverbindung, $Є_3H_5NaSΘ_3 + H_2Θ$, sind leicht lösliche Krystallblättchen, die Ammoniumverbindung, $Є_3H_5(NH_4)SΘ_3 + H_2Θ$, setzt sich nur aus der weingeistigen, nicht aus der wässrigen Lösung des sauren schwefligsauren Ammoniums auf Zusatz von Aceton in Blättchen ab. (Städeler, Ann. 111, 307.)

Die Zersetzungen des Acetons sind vorzüglich von Kane (J. f. prakt. Ch. 15, 129) untersucht, doch wurden viele seiner Angaben in

neuerer Zeit nicht bestätigt; später haben Löwig und Weidmann (J. f. prakt. Ch. 21, 54), Hofmann und Maule (Ann. 71, 121), Fittig (Ann. 110, 23), Städeler (Ann. 111, 277) u. A. sich mit der Untersuchung der Zersetzungsproducte beschäftigt.

Das Aceton, in Dampfform durch erhitzten Natronkalk geleitet, wird zum Theil in Ameisensäure und Essigsäure verwandelt (Gottlieb, Ann. 52, 130); beim Erwärmen mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure entsteht viel Essigsäure und Kohlensäure; beim Kochen mit Salpetersäure bildet sich Oxalsäure. Eine Mischung von Aceton und verdünnter Schwefelsäure wird durch den galvanischen Strom (2 oder 3 Bunsen'sche Elemente) in Essigsäure, Ameisensäure, Kohlensäure und Wasser zersetzt. (Friedel.) Lässt man Aceton in kalt gehaltene rauchende Salpetersäure tropfen, so tritt bald eine heftige, aber nicht lange dauernde Reaction ein, und auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein gelbes, leicht zersetzbares Oel ab, das beim Erwärmen explodirt.

Natrium löst sich unter starker Erwärmung ohne Gasentwickelung im Aceton, es scheiden sich weisse, später braun werdende Flocken in grosser Menge ab und die breiig gewordene Masse liefert bei der Destillation zuerst unverändertes Aceton, dann bei erhöhter Temperatur ein dickes Oel, das bald durch Abscheidung von Krystallen erstarrt. Diese Krystalle sind wahrscheinlich eine andere Modification des Acetons, Paraceton, mit Krystallwasser: $\text{Ɵ}_3 H_6 \text{Ɵ}, 3 H_2 \text{Ɵ}$. (Nach Städeler $\text{Ɵ}_6 H_{12} \text{Ɵ} + 7 H_2 \text{Ɵ}$.) — Die Krystalle werden durch Abpressen, mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser und Destillation gereinigt und bilden dann grosse, wasserhelle, quadratische Tafeln, die bei 42° schmelzen und bei etwa 200° sieden, sich leicht in Alkohol und kochendem Wasser, weniger in kaltem Wasser und in Aether lösen. An der Luft und über Schwefelsäure werden sie durch Verlust des Krystallwassers undurchsichtig und verflüchtigen sich zuletzt vollständig; mit sauren schwefligsauren Alkalien gehen sie keine Verbindung ein. — Aus dem mit Ammoniak gesättigten Aceton scheiden sich nach mehrtägigem Erhitzen auf 100° bei freiwilligem Verdunsten grosse durchsichtige Krystalle ab von der Zusammensetzung des Acetons; sie schmelzen bei 50°, sind in Wasser, Weingeist und Aether leicht löslich und werden beim Erhitzen auf 250° im zugeschmolzenen Rohr in ein gelbes Oel verwandelt. (Fittig l. c.)

Beim Sättigen einer Mischung von Aceton und Aether mit trocknem Ammoniakgas scheidet sich nichts Krystallinisches aus; lässt man Aether und Ammoniak freiwillig verdunsten, so bleibt ein syrupförmiger, dem Aldehydammoniak ähnlich riechender Rückstand, der sich in Wasser, Weingeist und Aether leicht löst und aus einer Silberlösung beim Erwärmen metallisches Silber ausscheidet. Beim Aufbewahren zersetzt sich dieser Rückstand unter Ammoniakentwickelung und verwandelt sich theilweise in eine Base, Acetamin, $\text{Ɵ}_9 H_{18} N_2$, die sich rascher beim Erhitzen auf 100° im zugeschmolzenen Rohr, oder beim Kochen mit verdünnter Kalilauge bildet. Das unreine Acetamin wird mit Oxalsäure übersättigt, zur Trockne gebracht und mit wenig siedendem Weingeist ausgezogen, aus dem sich beim Erkalten zarte Prismen oder Tafeln des sauren

oxalsauren Acetamins, $C_2H(C_9H_{18}N_2)O_4 + H_2O$, abscheiden; sie lösen sich kaum in Aether, leicht in Wasser und heissem Weingeist, schmelzen beim Erhitzen und verflüchtigen sich fast vollständig, und liefern beim Vermischen ihrer Lösung mit Salzsäure und Platinchlorid nach einiger Zeit büschelförmig vereinigte orangegelbe Prismen von der Zusammensetzung $C_9H_{18}N_2HCl, PtCl_2$. Das Acetamin wird von Kalilauge aus seinen Salzen als farbloses Oel, von eigenthümlichem urinösem Geruch abgeschieden, das sich mit Wasserdämpfen verflüchtigt, in Wasser, Weingeit und Aether löslich ist und geröthetes Lackmus bläut; beim Aufbewahren bräunt es sich. (Städeler l. c.) — Durch gleichzeitige Einwirkung des Schwefelwasserstoffs und Ammoniaks entsteht unter anderen Producten eine krystallisirende Basis, Thiacetamin genannt, und vielleicht $C_9H_{19}NS_2$ zusammengesetzt. (Städeler l. c.)

Eine Acetonsäure, $C_4H_8O_3$, entsteht aus dem Aceton, wenn man es mit Salzsäure und Blausäure vermischt längere Zeit stehen lässt, dann kocht und im Wasserbade verdunstet; der beim Erkalten krystallinische Rückstand wird abgepresst, die auf dem Papier bleibende, aus Salmiak und Acetonsäure bestehende Substanz mit Aether ausgezogen und durch Verdunsten der ätherischen Lösung die Acetonsäure gewonnen, welche durch Umkrystallisiren aus Wasser und Aether gereinigt wird. Sie besteht aus kleinen geruchlosen Prismen, die stark sauer schmecken, sich in Wasser, Weingeist und Aether leicht lösen und beim Verdunsten der Lösung sich mit den Wasserdämpfen etwas verflüchtigen. Die Acetonsäure schmilzt beim Erhitzen, erstarrt wieder krystallinisch, entwickelt beim Erhitzen mit Kali den Geruch des Acetons und bräunt sich mit concentrirter Schwefelsäure in der Wärme unter reichlicher Gasentwickelung. Das acetonsaure Zink, $C_4H_7ZnO_3 + H_2O$, besteht aus schwer löslichen sechsseitigen Tafeln oder Prismen. Das Bariumsalz bildet leicht lösliche, dünne Prismen. (Städeler l. c.)

Chlor wird vom Aceton unter starker Wärmeentwickelung absorbirt und verwandelt es — im Schatten und im Sonnenlichte — in Bichloraceton, $C_3H_4Cl_2O$. Es ist ein wasserhelles, durchdringend riechendes und die Augen stark afficirendes Liquidum, das auf der Haut tiefe Wunden erzeugt, sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether löst, bei 21° das spec. Gew. 1,236 besitzt und bei 121°,5 siedet. Von Alkalien wird es in Chlormetalle und braune Substanzen verwandelt; mit sauren schwefligsauren Alkalien bildet es krystallisirende Verbindungen, z. B.: $2(C_3H_3Cl_2NaSO_3) + 3H_2O$. — Durch fortgesetztes Einleiten von Chlorgas im Sonnenlichte, oder Erwärmen mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium, kann das Bichloraceton langsam in Trichloraceton, $C_3H_3Cl_3O$, verwandelt werden. (Fittig l. c.)

Aus dem (unreinen?) Holzgeist sind durch Einwirkung des Chlors einige Verbindungen dargestellt, sehr wahrscheinlich Chlorsubstitute des Acetons, welches sehr oft eine Verunreinigung des rohen Holzgeistes ausmacht.

Trichloraceton, $C_3H_3Cl_3O$. — Holzgeist wird zuerst im Schatten, zuletzt im Sonnenlichte mit Chlor gesättigt; das Endproduct ist diese Verbindung, eine ölige, nicht unzersetzt destillirbare Flüssigkeit.

Quadrichloraceton, $C_3H_2Cl_4O$. — Unterbricht man das Einleiten des Chlorgases in Holzgeist, sobald sich eine Oelschicht am Boden absetzt, so scheiden sich nach einigen Stunden Krystalle ab, die wieder in Holzgeist gelöst und mit Chlor behandelt in gelbes, ölförmiges Quadrichloraceton verwandelt werden. An der Luft verwandelt es sich durch Wasseraufnahme in $C_3H_2Cl_4O + 4H_2O$, in Wasser, Weingeist und Aether lösliche Krystalle, die bei 35° schmelzen, unzersetzt destilliren, bei der Destillation mit Phosphorsäureanhydrid aber farbloses $C_3H_2Cl_4O$ übergehen lassen. (Bouis, Ann. 64, 316.)

Quintichloraceton, C_3HCl_5O. — Man löst Chinasäure und chlorsaures Kalium in Wasser und giesst in der Siedhitze in kleinen Portionen Salzsäure hinzu; das Destillat wird mehrere Male über Chlorcalcium rectificirt, das jedesmal sich sammelnde Oel mit etwas Wasser auf — 4° bis — 5° abgekühlt und das krystallinische Product zwischen Papier gepresst; diese Krystalle sind $C_3HCl_5O + 4H_2O$ zusammengesetzt. Werden sie im Proberöhrchen bis zum Schmelzen erhitzt, so scheidet sich eine obere wässrige Schicht ab und eine untere ölförmige, welche letztere nach dem Trocknen über Schwefelsäure reines Quintichloraceton ist. Es ist eine farblose, ziemlich leicht bewegliche, dem Chloral ähnlich riechende Flüssigkeit, wird bei — 20° nicht fest, siedet bei etwa 130° und besitzt ein spec. Gew. zwischen 1,6 und 1,7. Wasser löst bei 0° etwa $1/10$ seines Volumens, die Lösung trübt sich bei gelindem Erwärmen und auf Zusatz von Salzen, z. B. Kochsalz oder Salmiak. — Das Hydrat bildet rhombische Tafeln, die bei 15° bis 17° schmelzen und sich bei dieser Temperatur langsam verflüchtigen. Beim Zusammenreiben des Hydrats mit Barythydrat tritt der Geruch nach Chloroform auf; die weingeistige Lösung mit weingeistiger Kalilösung vermischt erwärmt sich, scheidet Chlorkalium und ein anderes Kaliumsalz in Schuppen ab und in der Lösung ist ameisensaures Salz. — Beim Kochen der mit Baryt annähernd gesättigten und dann mit Ammoniak vermischten Lösung fällt kohlensaures Barium. (Städeler l. c.)

Perchloraceton, C_3Cl_6O, bildet sich aus der Citronensäure, wenn durch die concentrirte Lösung im Sonnenlichte Chlorgas geleitet wird; es ist ein reizend riechendes, bei 200° siedendes Oel von 1,75 spec. Gew. bei 10°, das mit H_2O ein über + 15° unter Abscheidung des Oels schmelzendes krystallinisches Hydrat bildet. (Plantamour.)

Bei allmäligem Zusatz von Aceton zu Phosphorchlorid entweicht Salzsäure und es entstehen ausser Phosphoroxychlorid zwei Flüssigkeiten, $C_3H_6Cl_2$, bei 70° siedend, und C_3H_5Cl, bei 30° siedend. (Friedel, Ann. 108, 124.)

Beim Mischen mit concentrirter Schwefelsäure entsteht aus dem Aceton eine sogenannte gepaarte Schwefelsäure, Mesitylschwefelsäure, deren Kalksalz gummig ist und deren Kupfersalz, $C_3H_5CuSO_3 + H_2O$, in kleinen grünen Nadeln krystallisirt. (Hlasiwetz, chem. Centralblatt 1856, 787.)

Bei der Destillation mit concentrirter Schwefelsäure treten verschiedene Producte auf, unter welchen namentlich ein Kohlenwasserstoff, Mesitylen, C_9H_{12} (s. unten), bemerkenswerth ist. Er entsteht aus dem Aceton durch Wasserentziehung:

$$3\,C_3H_6O - 3\,H_2O = \underset{\text{Mesitylen.}}{C_9H_{12}}.$$

Alkalien wirken ebenfalls wasserentziehend; die auf diese Weise erhaltenen Verbindungen sind:

		Siedepunkt.
$C_{12}H_{22}O_3$?; Xylitnaphta.	$4\,C_3H_6O - H_2O = C_{12}H_{22}O_3$	= 110° bis 120°;
$C_6H_{10}O$; Mesityloxyd.	$2\,C_3H_6O - H_2O = C_6H_{10}O$	= 131°;
$C_9H_{14}O$; Phoron.	$3\,C_3H_6O - 2\,H_2O = C_9H_{14}O$	= 210° bis 220°;
$C_{12}H_{18}O$; Xylitöl.	$4\,C_3H_6O - 3\,H_2O = C_{12}H_{18}O$	= 200°.

1. Xylitnaphta, $C_{12}H_{22}O_3$? — Von Weidemann und Schweizer und von Völkel aus Aceton (welches aus rohem Holzgeist abgeschieden und Xylit genannt wurde) durch Einwirkung des Kalihydrats gewonnen. Es ist eine zwischen 110° und 120° siedende, farblose, nach Pfeffermünzöl riechende Flüssigkeit, die sich wenig in Wasser löst (vielleicht nur unreines Mesityloxyd).

2 Mesityloxyd, $C_6H_{10}O$. — Wird durch langsames Vermische des Acetons mit concentrirter Schwefelsäure (Kane) und mehrwöchentliches Stehenlassen des Acetons mit gebranntem Marmor (Fittig) erhalten. Man unterwirft das Gemisch von Aceton und gebranntem Marmor der Destillation und trennt durch Destillation mit eingesenktem Thermometer das bei 131° Siedende, welches Mesityloxyd ist, von dem bei 210° bis 220° Uebergehenden, welches aus Phoron besteht. — Das Mesityloxyd ist ein farbloses, stark nach Pfeffermünze riechendes Oel, das sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löst, bei 23° das spec. Gew. 0,848 und die Dampfdichte 3,39 besitzt. Es verbindet sich nicht mit sauren schwefligsauren Alkalien, wird von Salpetersäure unter starker Erwärmung in eine braune, harzige Masse verwandelt und wird von Chlor mit Heftigkeit in ein nicht unzersetzt destillirendes Oel übergeführt.

3. Phoron, $C_9H_{14}O$. — Es macht den bei 210° bis 220° siedenden Theil des aus Aetzkalk und Aceton entstehenden Products aus und bildet sich auch bei Destillation des camphorsauren Calciums (vergl. Camphorsäure). Bemerkenswerth ist die Umwandlung des Phorons in Cumol durch Behandlung mit Phosphorsäureanhydrid:

$$C_9H_{14}O - H_2O = \underset{\text{Cumol.}}{C_9H_{12}},$$

welches beim Kochen mit Salpetersäure in Benzoesäure übergeht. Man kann daher aus dem Aceton ein Glied aus der Gruppe der aromatischen Säuren darstellen. (Fittig.)

4. Xylitöl, $C_{12}H_{18}O$. — Von Weidemann und Löwig bei Zersetzung des Acetons mit Kalihydrat und Kalium erhalten. Es ist ein farbloses eigenthümlich riechendes Oel, leichter als Wasser und darin nicht löslich und siedet über 200°.

5. Mesitylen, C_9H_{12}. — Von Kane entdeckt, von Cahours und von Hofmann und Maule (l. c.) näher untersucht. Eine Mischung von 2 Vol. Aceton und 1 Vol. concentrirter Schwefelsäure wird destillirt und das auf dem Destillat schwimmende Oel mit eingesenktem Thermometer rectificirt; das Mesitylen geht zwischen 155° und 160° über. Es ist ein schwach knoblauchartig riechendes, wasserhelles Oel, das leichter als Wasser und dessen Dampfdichte 4,15 ist. — Beim Einleiten von Chlor scheidet es kleine glänzende Krystalle von Trichlormesitylen, $C_9H_9Cl_3$, ab. Brom erzeugt eine ähnliche, unzersetzt flüchtige Verbindung, Tribrommesitylen, $C_9H_9Br_3$. Beim Kochen mit mässig concentrirter Salpetersäure entsteht Binitromesitylen, $C_9H_{10}(NO_2)_2$, in Alkohol leicht lösliche lange, sehr feine Nadeln. Eine Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure verwandelt das Mesitylen in Trinitromesitylen, $C_9H_9(NO_2)_3$, welches in gelinder Wärme sublimirbare Krystalle bildet; es löst sich wenig in Alkohol und Aether, leicht in Aceton und wird von Schwefelwasserstoff schwierig in eine Base verwandelt.

Leitet man durch die weingeistige Lösung des Binitromesitylens Schwefelwasserstoff, fällt aus der Flüssigkeit mit Salzsäure Schwefel und vermischt das Filtrat mit Ammoniak oder Kali, so entsteht ein gelber Niederschlag von Nitromesidin, $\left.\begin{matrix}C_9H_{10}(NO_2)\\H\\H\end{matrix}\right\}N$, der aus Weingeist umkrystallisirt in langen gelben Nadeln anschiesst. Das Nitromesidin schmilzt schon unter 100°, verflüchtigt sich bei 100° unzersetzt, löst sich leicht in Alkohol und Aether, wenig in Wasser; die Lösungen sind neutral und schmecken bitter. Die Salze zersetzen sich meistens schon in Berührung mit Wasser. Salzsaures Nitromesidin, $C_9H_{12}N_2O_2, HCl$, krystallisirt in farblosen Nadeln, deren Lösung mit Platinchlorid vermischt gelbe, in Alkohol lösliche Krystalle, $C_9H_{12}N_2O_2, HCl, PtCl_2$, liefert.

Das Mesitylen verwandelt sich mit rauchender Schwefelsäure vermischt beim Stehen an der Luft in eine Krystallmasse von Sulfomesitylensäure, $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_9H_{11}\\SO_2\end{matrix}\right\}\\H\end{matrix}\right\}O$, die mit Blei ($C_9H_{11}PbSO_3$) und Silber leicht lösliche, krystallisirbare Salze bildet.

Im rohen Aceton, das durch Destillation des Bleizuckers gewonnen ist, finden sich mehrere Verbindungen, die durch zahlreiche fractionirte Destillationen getrennt werden. (Fittig, Ann. 110, 17 und später.)

C_4H_8O (Methylaceton). — Farblose, dem Aceton ähnlich riechende Flüssigkeit, mit Wasser und Weingeist in allen Verhält-

nissen mischbar, zwischen 75° und 77° siedend und bei 19° das spec. Gew. 0,838 besitzend. Mit saurem schwefligsaurem Natrium bildet sie eine krystallinische Verbindung, $2\,(C_4H_7NaSO_3) + 3\,H_2O$, die sich leicht in Wasser löst, aber nicht ohne Zersetzung daraus umkrystallisirt werden kann.

$C_5H_{10}O$ (Aethylaceton). — Wasserhelle, schwach nach Aceton riechende Flüssigkeit, schwer in Wasser, leicht in Weingeist löslich, zwischen 90° und 95° siedend und bei 19° das spec. Gew. 0,842 besitzend. Mit saurem schwefligsaurem Natrium entsteht eine Verbindung $2\,(C_5H_9NaSO_3) + 3\,H_2O$.

$C_6H_{10}O$, Dumasin. — Von Kane entdeckt und später wieder von Heintz und Fittig untersucht. Farbloses, bei längerem Stehen sich schwach gelb färbendes Oel, von nicht unangenehmem Geruch, leichter als Wasser und unlöslich darin, mit Weingeist in jedem Verhältniss mischbar; es siedet zwischen 120° und 125°. Mit saurem schwefligsaurem Natrium anhaltend geschüttelt, bildet es damit eine Verbindung, wahrscheinlich $C_6H_9NaSO_3 + 3\,H_2O$ zusammengesetzt. Bei Destillation mit Braunstein und Salzsäure liefert es ein zwischen 150° und 155° siedendes farbloses Oel, $C_6H_8Cl_2O$.

Die über 130° siedenden Verbindungen im rohen Aceton werden bei jeder Destillation etwas zersetzt und färben sich beim Aufbewahren sehr rasch; sie sind sauerstoffhaltig, unlöslich in Wasser und besitzen einen eigenthümlichen brenzlichen Geruch. Analysen, welche mit Producten von verschiedenen (zwischen 130° und 225° liegenden) Siedepunkten angestellt wurden, machen es wahrscheinlich, dass sie nicht Glieder einer homologen Reihe sind.

Eine dem Dumasin wahrscheinlich isomerische Verbindung, das Metaceton, $C_6H_{10}O$, wurde 1835 von Fremy (Ann. 15, 278) entdeckt und von Gottlieb (Ann. 52, 127) und Chancel untersucht. Man erhitzt in einer Destillirblase eine Mischung von 1 Th. Zucker und 3 Th. gebranntem Kalk, entfernt das Feuer, sobald sich der Kalk durch das aus dem Zucker entwickelte Wasser erhitzt, schüttelt das Destillat mit Wasser und reinigt das darin unlösliche Oel durch fractionirte Destillation. — Das Metaceton ist ein farbloses Oel von angenehmem Geruch, siedet bei 84°, löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether und wird durch eine Mischung von Schwefelsäure und chromsaurem Kalium in Kohlensäure, Propionsäure und Essigsäure übergeführt.

§. 143. Propion, $C_5H_{10}O$. — Aus dem Destillat des propionsauren Bariums scheidet man das bei 100° Siedende. Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, unlöslich in Wasser und leichter als dasselbe. Mit rauchender Salpetersäure vermischt es sich unter starker Entwickelung rother Dämpfe, und nach dem Zusatz von Wasser geht bei der Destillation Propionsäure über. (Morley, Ann. 78, 191.) — Butteressigsaures Barium wird destillirt und das zwischen 95° und 120° Uebergehende des Destillats mit saurem schwefligsaurem Natrium

gemischt, die ausgeschiedene Krystallmasse abgepresst und mit einer Sodalösung destillirt. — Das auf diese Weise dargestellte Propion riecht fast wie Aceton und der Siedepunkt wurde 110° gefunden. — Die Verbindungen mit sauren schwefligsauren Alkalien krystallisiren in perlmutterglänzenden Blättchen und sind zusammengesetzt $2(C_5H_9KSO_3) + 3H_2O$; $2(C_5H_9NaSO_3) + 3H_2O$. (Limpricht und v. Uslar, Ann. 94, 327.)

Butyron, $C_7H_{14}O$. — Es wurde 1844 von Chancel (Ann. 52, 295) bei der Destillation des buttersauren Calciums erhalten. — Man schüttelt das Destillat mit saurem schwefligsaurem Natrium, presst die abgeschiedenen Krystalle ab, destillirt mit Sodalösung und zerlegt das entwässerte ölige Destillat durch fractionirte Destillation. — Das reine Butyron ist wasserhell, riecht eigenthümlich ätherisch, siedet bei 144° und löst sich nicht in Wasser. Beim Erwärmen mit Salpetersäure entsteht Nitropropionsäure, bei Behandlung mit Phosphorchlorid unter Salzsäureentwickelung eine bei 116° siedende, penetrant riechende Flüssigkeit, $C_7H_{13}Cl$.

Die Destillationsproducte des buttersauren Calciums, welche mit den sauren schwefligsauren Alkalien Verbindungen eingehen, sind Butyral, bei 95° (§. 138), Methyl-Butyral, gegen 111°, Aethyl-Butyral, gegen 128° und Butyron, bei 144° siedend.

Methyl-Butyral, $C_4H_7(CH_3)O$, besitzt bei 0° das spec. Gew. 0,827 und die Dampfdichte 2,97; Aethyl-Butyral, $C_4H_7(C_2H_5)O$, besitzt bei 0° das spec. Gew. 0,833 und die Dampfdichte 3,43, schmeckt beissend und riecht dem Butyron ähnlich. (Friedel, Ann. 108, 125.)

Unter den mit sauren schwefligsauren Alkalien nicht verbindbaren Destillationsproducten des buttersauren Calciums sind mit Bestimmtheit nachgewiesen Methyl-Butyron, bei 180°, und Butyl-Butyron, bei 222° siedend; wahrscheinlich kommen darin noch vor Aethyl-Butyron und Propyl-Butyron. — Methyl-Butyron, $C_7H_{13}(CH_3)O$. Farblose, ätherisch riechende Flüssigkeit von 0,827 spec. Gew. bei 16°, die Natrium unter Wasserstoffentwickelung löst und von Salpetersäure zu Oenanthsäure oxydirt wird. Butyl-Butyron, $C_7H_{13}(C_4H_9)O$. Gelblich gefärbte, schwach riechende Flüssigkeit, die bei +12° zu farblosen Blättern erstarrt und bei 20° das spec. Gew. 0,828 besitzt. Salpetersäure scheint sie in eine Mischung von Oenanthsäure und Buttersäure zu verwandeln. (Limpricht, Ann. 108, 183.)

Valeron, $C_9H_{18}O$. — Von Löwig 1837 beobachtet, von Ebersbach (Ann. 106, 268) reiner dargestellt. Es tritt nur in geringer Menge bei Destillation des valeriansauren Calciums auf und kann von Valeral durch Schütteln mit sauren schwefligsauren Alkalien getrennt werden, mit denen es sich nicht vereinigt. — Das Valeron ist eine farblose, leicht bewegliche, angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit, auf welche Natrium und Phosphorchlorid erst in der Wärme einwirken.

Williamson (Ann. 81, 86) hat durch Destillation einer Mischung äquivalenter Mengen von essigsaurem und valeriansaurem Alkali Methyl-Valeral, $\mathrm{C_5H_9(CH_3)O}$, dargestellt, eine bei 120° siedende Flüssigkeit.

Capron, $\mathrm{C_{11}H_{22}O}$. — Brazier und Gossleth (Ann. 75, 356) erhielten bei Destillation des capronsauren Bariums eine farblose, eigenthümlich riechende Flüssigkeit, welche die Zusammensetzung des Caprons besass, dessen bei 165° liegender Siedepunkt aber nicht für die Identität der Substanz mit Capron spricht.

Oenanthaceton, $\mathrm{C_{13}H_{26}O}$. — Er macht den Hauptbestandtheil des über 245° siedenden Theils der Destillationsproducte des trocknen önanthsauren Calciums aus. Das beim Erkalten erstarrende Destillat wird durch Umkrystallisiren aus Weingeist, Abpressen der Krystalle zwischen Papier und mehrmalige Destillation gereinigt. Der Oenanthaceton krystallisirt in farblosen Blättern. (v. Uslar und Seekamp, Ann. 108, 179.)

Methyl-Oenanthol, $\mathrm{C_7H_{13}(CH_3)O}$. — Er bildet sich bei der Destillation des Ricinusöls oder ricinusölsaurer Salze mit überschüssigem Natronhydrat — auf 1 Th. Oel etwa ½ Th. Natronhydrat — zugleich mit Caprylalkohol (Oenanthalkohol?). Das Destillat wird mit sauren schwefligsauren Alkalien geschüttelt, das nach 24 Stunden abgeschiedene Salz zwischen Papier gepresst, mit kaltem Weingeist gewaschen und durch Lösen in heissem Wasser zersetzt; das abgehobene Methyl-Oenanthol wird endlich nach dem Entwässern mit eingesenktem Thermometer destillirt. (Limpricht, Ann. 93, 242. Bouis, Ann. 97, 34.)

Dieselbe Verbindung, welche früher für Caprylaldehyd gehalten wurde, entsteht auch bei Destillation einer Mischung von önanthsaurem und essigsaurem Natrium, woraus folgt, dass sie Methyl-Oenanthol ist. (Städeler, Chem. Centralbl. 1858, 85.)

Das Methyl-Oenanthol ist eine farblose, stark riechende Flüssigkeit, die bei 171° siedet und bei 19° das spec. Gew. 0,818 besitzt, sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löst. Es reducirt mit Ammoniak versetzte Silberlösung beim Erwärmen, wird nicht sauer, wenn es bei gewöhnlicher Temperatur der Luft ausgesetzt wird, absorbirt aber in der Wärme den Sauerstoff mit Heftigkeit; beim Kochen mit chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure wird es nicht verändert. Phosphorchlorid verwandelt es in eine zwischen 190° und 200° siedende Verbindung, $\mathrm{C_8H_{16}Cl_2}$. Mit sauren schwefligsauren Alkalien geht das Methyl-Oenanthol in Schuppen krystallisirende Verbindungen ein, die an der Luft fortwährend schweflige Säuren abdunsten und schon von heissem Wasser unter Abscheidung von Methyl-Oenanthol zersetzt werden; die Zusammensetzung der Kaliumverbindung scheint $\mathrm{2(C_8H_{15}KSO_3) + 3\,H_2O}$ zu sein.

Caprylon, $\mathrm{C_{15}H_{30}O}$. — Von Guckelberger (Ann. 69, 202) wurde es bei Destillation des caprylsauren Bariums mit der doppelten

Menge Kalkhydrat gewonnen. Durch Abpressen, Waschen mit kaltem Weingeist und Umkrystallisiren aus heissem Weingeist gereinigt, ist es eine weisse krystallinische Masse, die aus kochendem Weingeist oder Holzgeist in seideglänzenden Nadeln anschiesst. Es schmilzt bei $+40^0$, erstarrt erst wieder bei $+38^0$ und siedet wahrscheinlich bei 278^0 (die Zahl 178^0, welche für den Siedepunkt angegeben ist, wird wohl ein Druckfehler sein).

Lauron, $C_{23}H_{46}O$, und Myriston, $C_{27}H_{54}O$, wurden von Overbeck (Ann. 84, 289) durch trockne Destillation des laurinsauren und myristinsauren Calciums oder Bariums dargestellt und durch häufiges Umkrystallisiren aus absolutem Weingeist gereinigt. Sie bestehen aus blendend weissen Schuppen, die nach dem Schmelzen strahlig-krystallinisch erstarren.

Gruppe der zweisäurigen Glycolalkohole $\mathrm{C_nH_{2n+2}O_2}$ und der zweibasischen Säuren $\mathrm{C_nH_{2n}O_3}$ und $\mathrm{C_nH_{2n-2}O_4}$.

§. 144. Wie bei den einatomigen Verbindungen (§. 59) nehmen wir hier wieder als Hauptverbindungen, um welche wir die übrigen gruppiren, die Alkohole und Säuren selbst.

Von den Alkoholen deriviren die folgenden, beispielsweise vom Aethylglycolalkohol angeführten Verbindungen;

$\left.\begin{matrix}\mathrm{C_2''H_4}\\ \mathrm{H_2}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_2}$; Aethylglycolalkohol.

$\mathrm{C_2''H_4, O}$; Glycoläther.

$\left.\begin{matrix}\mathrm{C_2''H_4}\\ \mathrm{(C_2H_5)_2}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_2}$; Diäthylglycoläther.

$\left.\begin{matrix}\mathrm{C_2''H_4}\\ \mathrm{(C_2H_5)H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_2}$; Aethylglycoläther.

$\left.\begin{matrix}\mathrm{C_2''H_4}\\ \mathrm{(C_2H_3O)_2}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_2}$; Neutraler Essigsäure-Glycoläther.

$\left.\begin{matrix}\mathrm{C_2''H_4}\\ \mathrm{(C_2H_3O)\,H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_2}$; Basischer Essigsäure-Glycoläther.

$\left.\begin{matrix}\mathrm{C_2''H_4}\\ \mathrm{Cl_2}\end{matrix}\right\}$; Aethylenchlorür.

$\mathrm{C_2''H_4}$; Elayl, Aethylen.

$\left.\begin{matrix}\mathrm{C_2''H_4}\\ \mathrm{H_2}\\ \mathrm{H_2}\end{matrix}\right\}\mathrm{N_2}$ (?), Glycolamin. (Aethylenamin.)

$\left.\begin{matrix}\mathrm{C_2''H_4}\\ \mathrm{C_2''H_4}\\ \mathrm{H_2}\end{matrix}\right\}\mathrm{N_2}$ (?), Biglycolamin. (Diäthylenamin.)

$\left.\begin{matrix}\mathrm{C_2''H_4}\\ \mathrm{C_2''H_4}\\ \mathrm{C_2''H_4}\end{matrix}\right\}\mathrm{N_2}$ (?), Triglycolamin. (Triäthylenamin.)

$\mathrm{N_2(C_2''H_4)_2Br_2}$ (?). Tetraglycolammoniumbromür. (Tetraäthylenammoniumbromür.)

Die hauptsächlichsten Verbindungen der ersten Säuregrupe, $\mathrm{C_nH_{2n}O_3}$, von der Milchsäure abgeleitet, sind:

$\left.\begin{matrix}\mathrm{C_3\overset{''}{H}_4O}\\ \mathrm{H_2}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_2}$; Milchsäure.

$\mathrm{C_3\overset{''}{H}_4O, O}$; Milchsäureanhydrid.

$\left.\begin{matrix}\mathrm{C_3\overset{''}{H}_4O}\\ \mathrm{(C_2H_5)_2}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_2}$; Neutraler Milchsäure-Aethyläther.

$\left.\begin{matrix}\mathrm{C_3\overset{''}{H}_4O}\\ \mathrm{(C_2H_5)\,H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_2}$; Saurer Milchsäure-Aethyläther.

$\mathrm{C_3\overset{''}{H}_4O}\left\{\begin{matrix}\left.\mathrm{H}\right\}\mathrm{O}\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right.$; Chlormilchsäure. (Chlorpropionsäure.)

$\left.\begin{matrix}\mathrm{C_3\overset{''}{H}_4O}\\ \mathrm{Cl_2}\end{matrix}\right\}$; Milchsäurechlorür.

$\left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{C_3\overset{''}{H}_4O}\end{matrix}\right\}\mathrm{N}$; $\left.\mathrm{H}\right\}\mathrm{O}$ Lactaminsäure, Alanin.

$\left.\begin{matrix}\mathrm{C_3\overset{''}{H}_4O}\\ \mathrm{H_2}\\ \mathrm{H_2}\end{matrix}\right\}\mathrm{N_2}$. Lactamid.

Derivate der zweiten Säuregruppe, $\mathrm{C_nH_{2n-2}O_4}$, von der Bernsteinsäure abgeleitet, sind die folgenden:

$\left.\begin{array}{r}C_4\overset{''}{H_4}O_2\\H_2\end{array}\right\}O_2$;	$C_4\overset{''}{H_4}O_2, O$;	$\left.\begin{array}{r}C_4\overset{''}{H_4}O_2\\(C_2H_5)_2\end{array}\right\}O_2$;	$\left.\begin{array}{r}C_4\overset{''}{H_4}O_2\\(C_2H_5)H\end{array}\right\}O_2$;
Bernsteinsäure.	Bernsteinsäureanhydrid.	Neutraler Bernsteinsäure-Aethyläther.	Saurer Bernsteinsäure-Aethyläther.

$\left.\begin{array}{r}C_4\overset{''}{H_4}O_2\\Cl_2\end{array}\right\}$;	$\begin{array}{l}\left.\begin{array}{r}H\\H\end{array}\right\}N\\\left.\begin{array}{r}C_4\overset{''}{H_4}O_2\\H\end{array}\right\}O\end{array}$;	$\left.\begin{array}{r}C_4\overset{''}{H_4}O_2\\H_2\\H_2\end{array}\right\}N_2$;	$\left.\begin{array}{r}C_4\overset{''}{H_4}O_2\\H\end{array}\right\}N$.
Succinylchlorür.	Succinaminsäure.	Succinamid.	Succinimid.

Die Radicale beider Säuregruppen entstehen aus denen der Glycolalkohole durch Oxydation: C_2H_4 (Radical des Aethylglycol.) liefert C_2H_2O (Radical der Glycolsäure.) und C_2O_2 (Radical der Oxalsäure.); in der That lassen sich aus dem Aethylglycolalkohol durch Oxydation Glycolsäure und Oxalsäure darstellen. Wir nehmen an, dass sich in beiden Säuregruppen die Radicale der Glycolalkohole befinden, — ebenso wie in den fetten Säuren die Radicale der fetten Alkohole —, und zwar in der Reihe $C_nH_{2n}O_3$ verbunden mit $\overset{''}{C}O$ (Carbonyl.), in der Reihe $C_nH_{2n-2}O_4$ verbunden mit $C_2\overset{''}{O_2}$ (Oxalyl.). Die rationellen Formeln dieser Säuren werden daher geschrieben:

$\begin{array}{l}\left.\begin{array}{r}H\\H\end{array}\right\}\\\left.\begin{array}{r}H\\H\end{array}\right\}O;\\\left.\begin{array}{r}H\\H\end{array}\right\}O\end{array}$	$\begin{array}{l}\left.\begin{array}{r}H\\C_2\overset{''}{H_4}\end{array}\right\}\\\left.\begin{array}{r}\overset{''}{C}O\\H\end{array}\right\}O;\ O\end{array}$	$\begin{array}{l}\left.\begin{array}{r}H\\C_2\overset{''}{H_4}\end{array}\right\}\\\left.\begin{array}{r}C_2\overset{''}{O_2}\\H\end{array}\right\}O.\ O\end{array}$
Typus.	Milchsäure.	Bernstein säure.

Zwischen den schon abgehandelten einatomigen fetten Säuren und Alkoholen und diesen zweiatomigen Verbindungen finden zahlreiche Beziehungen Statt.

Die Radicale der zweisäurigen Alkohole lassen sich mit Leichtigkeit aus den einsäurigen erhalten und umgekehrt diese Radicale wieder in die einsäurigen Alkohole und ihre Derivate überführen. So bildet sich aus dem Weingeist, $\left.\begin{array}{r}C_2\overset{'}{H_5}\\H\end{array}\right\}O$, das Elayl, $\overset{''}{C_2}H_4$, und dieses verbindet sich wieder mit H_2O oder HCl zu Weingeist oder Aethylchlorür.

Die Chlorsubstitute der Chlorüre der einsäurigen Alkohole können als Chlorüre der zweisäurigen Alkohole betrachtet werden und diesen Verbindungen kommen demnach zwei rationelle Formeln zu:

$\left.\begin{array}{r}C_2\overset{'}{H_4}Cl\\Cl\end{array}\right\}$;	$\left.\begin{array}{r}C_2\overset{''}{H_4}\\Cl_2\end{array}\right\}$.
Gechlortes Aethylchlorür.	Glycolchlorür.

Die Chlorsubstitute der fetten Säuren sind zugleich die Oxychlorüre der Säure $C_nH_{2n}O_3$, weshalb diesen Verbindungen wieder verschiedene rationelle Formeln zukommen. Man sieht hieraus deutlich,

dass die rationelle Formel nicht etwas Unveränderliches ist, sondern dass es lediglich auf den Gesichtspunkt ankommt, von welchem man eine Verbindung betrachtet, ob man die eine oder andere rationelle Formel anwendet.

$\left.\begin{matrix}\text{Є}_2\overset{\prime}{\text{H}}_3\Theta\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\Theta$,	$\left.\begin{matrix}\text{Є}_2\overset{\prime}{\text{H}}_2\text{Cl}\Theta\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\Theta$;	$\begin{matrix}\text{Cl}\rbrace\\ \text{Є}_2\overset{\prime\prime}{\text{H}}_2\Theta\\ \text{H}\rbrace\Theta\end{matrix}$,	$\begin{matrix}\text{H}\rbrace\Theta\\ \text{Є}_2\overset{\prime\prime}{\text{H}}_2\Theta\\ \text{H}\rbrace\Theta\end{matrix}$;
Essigsäure.	Chloressigsäure.	Chlorglycolsäure.	Glycolsäure.
$\left.\begin{matrix}\text{Є}_3\overset{\prime}{\text{H}}_5\Theta\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\Theta$,	$\left.\begin{matrix}\text{Є}_3\overset{\prime}{\text{H}}_4\text{Cl}\Theta\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\Theta$;	$\begin{matrix}\text{Cl}\rbrace\\ \text{Є}_3\overset{\prime\prime}{\text{H}}_4\Theta\\ \text{H}\rbrace\Theta\end{matrix}$,	$\begin{matrix}\text{H}\rbrace\Theta\\ \text{Є}_3\overset{\prime\prime}{\text{H}}_4\Theta\\ \text{H}\rbrace\Theta\end{matrix}$.
Propionsäure.	Chlorpropionsäure.	Chlormilchsäure.	Milchsäure.

Chloressigsäure ist identisch mit Chlorglycolsäure und Chlorpropionsäure mit Chlormilchsäure; man kann diese ebenso leicht in Essigsäure und Propionsäure — durch Behandeln mit Kaliumamalgam —, als in Glycolsäure und Milchsäure — durch Erhitzen mit Alkalien — überführen. Durch Erhitzen mit Ammoniak entstehen aus den Chlorsubstituten der fetten Säuren die Aminsäuren der Säuren $\text{Є}_n\text{H}_{2n}\Theta_3$,

aus $\left.\begin{matrix}\text{Є}_2\text{H}_2\text{Cl}\Theta\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\Theta$ entsteht $\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\text{H}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{N}\\ \left.\begin{matrix}\text{Є}_2\text{H}_2\Theta\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}$.

Chloressigsäure. Glycocoll.

Die gechlorten Chlorüre der fetten Säuren sind die Chlorüre der Säuren $\text{Є}_n\text{H}_{2n}\Theta_3$:

$\left.\begin{matrix}\text{Є}_2\overset{\prime}{\text{H}}_3\Theta\\ \text{Cl}\end{matrix}\right\}$,	$\left.\begin{matrix}\text{Є}_2\overset{\prime}{\text{H}}_2\text{Cl}\Theta\\ \text{Cl}\end{matrix}\right\}$;	$\left.\begin{matrix}\text{Є}_2\overset{\prime\prime}{\text{H}}_2\Theta\\ \text{Cl}_2\end{matrix}\right\}$,	$\begin{matrix}\text{H}\rbrace\Theta\\ \text{Є}_2\overset{\prime\prime}{\text{H}}_2\Theta\\ \text{H}\rbrace\Theta\end{matrix}$.
Acetylchlorür.	Chloracetylchlorür.	Glycolchlorür.	Glycolsäure.

Ein naher Zusammenhang lässt sich ferner zwischen den Aldehyden der fetten Säuren und den zweiatomigen Verbindungen bemerken. Viele Derivate der Glycolalkohole sind isomerisch mit Derivaten der Aldehyde: $\text{Є}_2\text{H}_4\Theta$, Acetaldehyd und Glycoläther; $\text{Є}_6\text{H}_{10}\Theta_4$, Aldehyd-Essigsäureanhydrid und Essigsäure-Glycoläther; $\text{Є}_6\text{H}_{14}\Theta_2$, Acetal und Aethylglycoläther; $\text{Є}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, Chloräthyliden und Elaylchlorür. — Der Glycolalkohol liefert bei Einwirkung des Chlorzinks Aldehyd. Aus dem Aldehyd können Verbindungen der zweiatomigen Säuren dargestellt werden, z. B. geht das Aldehydammoniak beim Kochen mit Blausäure und Salzsäure in Lactaminsäure (Alanin) über, welche bei Behandlung mit salpetriger Säure Milchsäure liefert. — Aus der Lactaminsäure entsteht bei trockner Destillation ein Glied der Fettsäurereihe, das Aethylamin, und die Milchsäure liefert bei gleicher Behandlung Aldehyd.

Hinsichtlich des Uebergangs zweiatomiger Verbindungen in dreiatomige liegen noch wenige Beobachtungen vor. Es lässt sich aber mit grosser Wahrscheinlichkeit annehmen, dass z. B. die Substitutionsproducte zweiatomiger Alkohole bei geeigneter Behandlung Derivate der

dreiatomigen Alkohole, also $\overset{''}{\text{C}_3\text{H}_5}\text{Br}\}\text{Br}_2$ Gebromtes Propylenbromür. $\left(= \overset{'''}{\text{C}_3\text{H}_5}\}\text{Br}_3\right)$ mit Silbersalzen Aether des dreiatomigen Alkohols (Glycerin), z. B. $\left.\begin{matrix}\overset{'''}{\text{C}_3\text{H}_5} \\ (\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_3\end{matrix}\right\}\text{O}_3$, liefern wird.

Glycolalkohole, $\left.\begin{matrix}\overset{''}{\text{C}_n\text{H}_{2n}} \\ \text{H}_2\end{matrix}\right\}\text{O}_2$.

§. 145.

	Formel und Gewicht eines Molecüls.		Siedepunkt (beobachtet).	Specifisches Gewicht bei 0°.	Dampfdichte.
Aethylglycol	$\left.\begin{matrix}\overset{''}{\text{C}_2\text{H}_4} \\ \text{H}_2\end{matrix}\right\}\text{O}_2$	62	197°,5	1,125 bei 0°	2,15
Propylglycol	$\left.\begin{matrix}\overset{''}{\text{C}_3\text{H}_6} \\ \text{H}_2\end{matrix}\right\}\text{O}_2$	76	188° bis 189°	1,051 bei 0°	2,63
Butylglycol	$\left.\begin{matrix}\overset{''}{\text{C}_4\text{H}_8} \\ \text{H}_2\end{matrix}\right\}\text{O}_2$	90	183° bis 184°	1,048 bei 0°	3,12
Amylglycol	$\left.\begin{matrix}\overset{''}{\text{C}_5\text{H}_{10}} \\ \text{H}_2\end{matrix}\right\}\text{O}_2$	104	177°	0,987 bei 0°	3,60

Sehr merkwürdig ist bei diesen Glycolalkoholen die Erscheinung, dass sie bei um so niedrigerer Temperatur sieden, je grösser ihr Kohlenstoffgehalt ist.

Die zweisäurigen Glycolalkohole sind 1856 von Wurtz entdeckt. Er stellte zuerst die zusammengesetzten Aether (Essigsäureäther) dieser Alkohole dar, indem er ihre Jodüre oder Bromüre — das sind die Jod- und Bromverbindungen der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} — mit Silbersalzen (essigsaurem Silber) erwärmte, z. B.:

$$\underset{\text{Elayljodür.}}{\left.\begin{matrix}\overset{''}{\text{C}_2\text{H}_4} \\ \text{J}_2\end{matrix}\right\}} + 2\left.\begin{matrix}\text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{Ag}\end{matrix}\right\}\text{O} = \underset{\text{Essigsäure-Glycoläther.}}{\left.\begin{matrix}\overset{''}{\text{C}_2\text{H}_4} \\ (\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\end{matrix}\right\}\text{O}_2} + 2\,\text{AgJ}.$$

Aus den zusammengesetzten Aethern wurde darauf mit Aetzkali der Glycolalkohol abgeschieden:

$$\underset{\text{Essigsäure-Glycoläther.}}{\left.\begin{matrix}\overset{''}{\text{C}_2\text{H}_4} \\ (\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\end{matrix}\right\}\text{O}_2} + 2\,\text{KHO} = \underset{\text{Glycolalkohol.}}{\left.\begin{matrix}\overset{''}{\text{C}_2\text{H}_4} \\ \text{H}_2\end{matrix}\right\}\text{O}_2} + 2\left.\begin{matrix}\text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{K}\end{matrix}\right\}\text{O}.$$

Ein leichteres Verfahren ist später von Atkinson (Ann. 109, 232) angegeben: Die Bromüre oder Chlorüre der Glycolalkohole werden mit

essigsaurem Kalium und Weingeist längere Zeit in verschlossenen Gefässen auf 100° erhitzt und der basisch Essigsäure-Glycoläther, $\left.\begin{matrix}\overset{''}{Є_2 H_4}\\(Є_2 H_3 Θ)H\end{matrix}\right\}Θ_2$, der dann entsteht, durch Destillation mit Kalihydrat in essigsaures Kalium und Glycolalkohol zersetzt.

Die Glycolalkohole sind farblose, dickflüssige, in allen Verhältnissen in Wasser und Alkohol lösliche Liquida, die unzersetzt flüchtig sind. Ueber ihre Metamorphosen vergl. §. 34, 3.

Mit den Derivaten der Glycolalkohole — Aether, Doppeläther, zusammengesetzte Aether, Chlorüre u. s. w. — sind gewisse andere von den Aldehyden sich ableitende Verbindungen isomer und stehen in so naher Beziehung zu ihnen, dass sie aus den Glycolalkoholen dargestellt werden können. Einige dieser Verbindungen sind im Folgenden zusammengestellt:

Derivate des Aethylglycolalkohols.

$$Є_2 H_4 Θ = Є_2 \overset{''}{H}_4, Θ.$$

Glycoläther.

Bei 13°,5 siedende Flüssigkeit, welche bei Einwirkung von Kali auf Glycoloxychlorür, $\left.\begin{matrix}H\\Є_2\overset{''}{H}_4\\Cl\end{matrix}\right\}Θ$, entsteht.

$$Є_6 H_{14} Θ_2 = \left.\begin{matrix}Є_2\overset{''}{H}_4\\(Є_2 H_5)_2\end{matrix}\right\}Θ_2.$$

Diäthylglycol.

Bei 123°,5 siedende Flüssigkeit, bildet sich aus der Kaliumverbindung des Glycolalkohols, $\left.\begin{matrix}Є_2\overset{''}{H}_4\\K_2\end{matrix}\right\}Θ_2$, und Jodäthyl.

$$Є_6 H_{10} Θ_4 = \left.\begin{matrix}Є_2\overset{''}{H}_4\\(Є_2 H_3 Θ)_2\end{matrix}\right\}Θ_2.$$

Essigsäure-Glycoläther.

Bei 185° siedende Flüssigkeit, welche aus Elaylchlorür und essigsaurem Silber entsteht.

$$Є_2 H_4 Cl_2 = \left.\begin{matrix}Є_2\overset{''}{H}_4\\Cl_2\end{matrix}\right\}.$$

Elaylchlorür.

Bei 82°,5 siedende Flüssigkeit, die durch directe Vereinigung des Elayls mit Chlor und bei Einwirkung des Phosphorchlorids auf Glycolalkohol entsteht.

Isomere Aldehyd-Derivate.

$$Є_2 H_4 Θ = \left.\begin{matrix}Є_2 \overset{'}{H}_3 Θ\\H\end{matrix}\right\}.$$

Acetaldehyd.

Bei 21° siedende Flüssigkeit, die sich beim Erhitzen des Glycolalkohols mit Chlorzink und bei der Oxydation des Weingeists bildet.

$$Є_6 H_{14} Θ_2.$$

Acetal.

Bei 104° siedende Flüssigkeit, welche aus dem Weingeist durch sehr langsame Oxydation, aus der Verbindung $Є_2 H_4 Br_2$ (aus Aldehyd und Phosphorbromür dargestellt) durch Einwirkung des Natriumäthylats, und durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in eine Mischung von Aldehyd und wasserfreiem Weingeist und Zersetzung des gebildeten $Є_4 H_9 Cl Θ$ mit Natriumäthylat gewonnen wird.

$$Є_6 H_{10} Θ_4.$$

Aldehyd-Essigsäureanhydrid.

Bei 168°,8 siedende Flüssigkeit, die beim Erhitzen des Aldehyds mit Essigsäureanhydrid auf 180° gewonnen wird.

$$Є_2 H_4 Cl_2 \left(= \left.\begin{matrix}Є_2 H_3 Cl_2\\H\end{matrix}\right\} ?\right).$$

Chloraldehyd.

Bei 58°,7 siedende Flüssigkeit, die bei Destillation des Aldehyds mit Phosphorchlorid entsteht.

§. 146. Methylglycolalkohol. — Der isolirte Alkohol ist unbekannt. Der Essigsäure-Methylglycoläther, $\left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta}H_2 \\ (\Theta_2H_3\Theta)_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$, wird durch Erhitzen des Methylenjodürs mit essigsaurem Silber und Eisessig auf 100° erhalten und ist eine farblose, ölartige Flüssigkeit von stechendem Geschmack und sehr starkem Geruch, die bei etwa 170° siedet. Sie ist schwerer als Wasser und schwer löslich darin. Mit Barytwasser im offenen Gefäss gekocht, entstehen essigsaures und ameisensaures Salz, in zugeschmolzenen Röhren entsteht dagegen keine Ameisensäure. Beim Kochen mit Wasser unter allmäligem Zusatz von Bleiglätte entstehen essigsaures und kohlensaures Blei und der Geruch nach Dioxymethylen tritt auf. Mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wasser 20 Stunden auf 100° im zugeschmolzenen Rohr erhitzt, wird Essigsäure und ein fester, theilweise flüchtiger, in Wasser löslicher Körper gebildet. (Butlerow, Ann. 107, 112; 111, 242.)

Aethylglycolalkohol, $\left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_2H_4} \\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$. — Wurde 1856 (Ann. 100, 110) von Wurtz aus Elayljodür dargestellt. — Das Elayljodür (5 Gr.) mischt man mit trocknem essigsaurem Silber (6 Gr.) in einem Glaskolben, worauf bald Erwärmung und reichliche Entwickelung von Kohlensäure und Elayl (secundäre Producte) eintritt; nach dem Abkühlen bringt man neue Portionen der genannten Substanzen in den Kolben u. s. f. und destillirt zuletzt aus dem Oelbade die Flüssigkeit — freie Essigsäure und Essigsäure-Glycoläther — vom Jodsilber ab. Aus dem Destillat scheidet man durch fractionirte Destillation den bei 185° siedenden Essigsäure-Glycoläther und zerlegt diesen durch Destillation mit geschmolzenem Kalihydrat (auf 1 At. Aether 2 At. Kalihydrat). Der Glycolalkohol wird zuletzt durch fractionirte Destillationen gereinigt. — Oder man reibt 100 Th. Elaylbromür mit 180 Th. essigsaurem Silber und so viel Eisessig, dass ein Brei entsteht, zusammen und erhitzt diesen im Wasserbade mehrere Tage in einem Kolben mit aufgesetztem Kühlrohr, zieht dann mit Aether aus und unterwirft die ätherische Lösung der Destillation, wobei nur das zwischen 140° und 200° Siedende, der Essigsäure-Glycoläther, mit Kalihydrat zersetzt wird. — Nach Atkinson (Ann. 109, 232) erhitzt man Elaylbromür (60 Gr.) mit essigsaurem Kalium (60 Gr.) und Weingeist (120 Gr.) mehrere Stunden im verschlossenen Gefäss auf 100°, destillirt, scheidet aus dem Destillat durch fractionirte Destillation den bei 182° siedenden basisch Essigsäure-Glycoläther und gewinnt hieraus durch Destillation mit Kalihydrat den Glycolalkohol. — Elaylchlorür mehrere Tage mit essigsaurem Kalium und Weingeist auf 100° erhitzt, liefert gleichfalls basisch Essigsäure-Glycoläther.

Der Aethylglycolalkohol ist eine farblose, etwas zähe, süss schmeckende Flüssigkeit, die unzersetzt siedet, mit Wasser und Weingeist in allen Verhältnissen mischbar ist und in Aether sich kaum löst. Der Glycolalkohol löst Kalihydrat, etwas kohlensaures Kalium, ferner Chlornatrium, Chlorcalcium, Sublimat, aber kaum schwefelsaures Kalium.

Reiner Glycolalkohol auf Platinschwarz getröpfelt, bringt dieses zum Glühen, wobei Kohlensäure entwickelt wird; mit Wasser vermischter Glycolalkohol wird von Platinschwarz in einer Kohlensäureatmosphäre, die sich langsam gegen Luft austauscht, in Glycolsäure übergeführt; lässt man den mit verdünnter Salpetersäure vermischten Glycolalkohol bei gewöhnlicher Temperatur stehen und verdampft im Vacuum über Kalk, so bleibt Glycolsäure, $\Theta_2H_4\Theta_3$, mit wenig Oxal-

säure; erhitzt man mit der Salpetersäure, so bildet sich nur Oxalsäure. (Wurtz, Ann. 103, 366.) Schichtet man unter eine wässrige Lösung des Glycolalkohols rauchende Salpetersäure und lässt bei 30° 4 bis 5 Tage stehen, so bilden sich Glycolsäure, Glyoxylsäure und vielleicht auch Glyoxal. (Debus, Ann. 110, 376.) Kalihydrat oxydirt den Glycolalkohol bei 250° unter Wasserstoffentwickelung zu Oxalsäure.

Frisch geschmolzenes und gepulvertes Chlorzink (3 Th.) mit Glycolalkohol (1 Th.) zusammengebracht, erhitzt sich damit und liefert ein Destillat, das vorzüglich Aldehyd ($\text{Є}_2H_4\text{Θ}$, Siedepunkt 21°) und einige andere Verbindungen enthält. (Ann. 108, 86.)

Natrium löst sich unter Wasserstoffentwickelung im Glycolalkohol und es entsteht eine weisse krystallinische Substanz, $\left.\begin{matrix}\text{Є}_2\overset{''}{H}_4\\ NaH\end{matrix}\right\}\text{Θ}_2$, die mit Natrium im Oelbade auf 190° erhitzt, unter nochmaliger Wasserstoffentwickelung in $\left.\begin{matrix}\text{Є}_2\overset{''}{H}_4\\ Na_2\end{matrix}\right\}\text{Θ}_2$, eine weisse, zerfliessliche Masse, übergeht. Bei 100° wirkt Jodäthyl auf die erste Verbindung unter Bildung von Jodnatrium und einer ätherartigen, angenehm riechenden Flüssigkeit. — Aethylglycoläther, $\left.\begin{matrix}\text{Є}_2\overset{''}{H}_4\\ (\text{Є}_2H_5)H\end{matrix}\right\}\text{Θ}_2$; der Aethylglycoläther bildet beim Zusammenbringen mit Kalium eine feste Substanz $\left.\begin{matrix}\text{Є}_2\overset{''}{H}_4\\ (\text{Є}_2H_5)K\end{matrix}\right\}\text{Θ}_2$, die mit Jodäthyl Jodkalium und Diäthylglycoläther, $\left.\begin{matrix}\text{Є}_2\overset{''}{H}_4\\ (\text{Є}_2H_5)_2\end{matrix}\right\}\text{Θ}_2$, liefert. Der Diäthylglycoläther ist eine leicht bewegliche, durchdringend, angenehm ätherartig riechende Flüssigkeit, die bei 123°,5 siedet, bei 0° das spec. Gew. 0,7993 und die Dampfdichte 4,08 besitzt. (Ann. 108, 84.)

Kalt gehaltener Glycolalkohol wird von Phosphorchlorid, das allmälig hinzugefügt wird, unter Freiwerden von Salzsäure in Elaylchlorür übergeführt. (Ann. 104, 174.)

Mit Chlorwasserstoff gesättigter Glycolalkohol zerlegt sich beim Erhitzen in verschlossenen Gefässen in Wasser und Oxyglycolchlorür, $\begin{matrix}\left.H\right\}\text{Θ}\\ \text{Є}_2\overset{''}{H}_4\\ \left.Cl\right\}\end{matrix}$, eine farblose, neutral schmeckende, bei 128° siedende, in Wasser lösliche Flüssigkeit, welche sich mit Kali sofort in Chlorkalium, Wasser und Glycoläther, $\text{Є}_2\overset{''}{H}_4,\text{Θ}$, zersetzt. Der Glycoläther siedet bei 13°,5, besitzt die Dampfdichte 1,52, löst sich in Wasser in allen Verhältnissen, geht mit Ammoniak keine krystallinische Verbindung ein und wird von Phosphorchlorid mit grösster Heftigkeit in Elaylchlorür verwandelt. (Ann. 110, 125.)

Gleiche Molecüle Schwefelsäure und Glycolalkohol auf 150° erhitzt und nach dem Verdünnen mit Wasser mit kohlensaurem Barium neutralisirt, liefern beim Verdunsten des Filtrats im Wasserbade zum

Syrup eine beim Erkalten weisse, feste Masse von sulfoglycolsaurem Barium, $\left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \text{Є}_2\overset{\prime\prime}{\mathrm{H}}_4\\ \mathrm{S}\overset{\prime\prime}{\Theta}_2\\ \mathrm{Ba}\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta\\ \Theta\\ \Theta\end{matrix}$; dieser ist fast unlöslich in Aether und absolutem Alkohol, leicht löslich in Wasser, schwierig krystallisirbar und zersetzt sich beim Erhitzen seiner wässrigen Lösung unter Abscheidung von schwefelsaurem Barium. (Simpson, Ann. 112, 146.)

Der Essigsäure-Glycoläther, $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{\text{Є}_2\mathrm{H}_4}\\ (\text{Є}_2\mathrm{H}_3\Theta)_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$ (Darstellung siehe oben), ist eine farblose, bei gewöhnlicher Temperatur fast geruchlose, in der Wärme schwach nach Essigsäure riechende Flüssigkeit, die bei 185° unzersetzt siedet, bei 0° das spec. Gew. 1,128 besitzt, sich in 7 Th. Wasser von 22°, in Alkohol dagegen leicht löst. Mit Kalihydrat zerlegt er sich unter Wärmeentwickelung in essigsaures Kalium und Glycolalkohol (Ann. 100, 111.) — Der basisch Essigsäure-Glycoläther, $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{\text{Є}_2\mathrm{H}_4}\\ (\text{Є}_2\mathrm{H}_3\Theta)\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta_2$, ist eine farblose, ölartige Flüssigkeit, schwerer als Wasser und in diesem, sowie in Weingeist löslich; die Lösung reagirt neutral und wird von Alkalien leicht in Glycolalkohol und ein essigsaures Salz zersetzt; der Siedepunkt liegt bei 182°. (Atkinson, Ann. 109, 232.) — Gleiche Molecüle Eisessig und Glycolalkohol mit trocknem Salzsäuregas gesättigt und 4 Stunden auf 100° im zugeschmolzenen Rohre erhitzt, scheiden auf Zusatz von Wasser ein Oel ab, das nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen über Chlorcalcium bei 144° bis 146° siedet und $\left.\begin{matrix}\text{Є}_2\mathrm{H}_3\Theta\\ \overset{\prime\prime}{\text{Є}_2\mathrm{H}_4}\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right\}\Theta$ zusammengesetzt ist. Dieses Glycol-Chloracetin ist farblos, besitzt bei 0° das spec. Gew. 1,1783, wird selbst durch siedendes Wasser nur schwierig zersetzt und giebt mit Kali Chlorkalium und essigsaures Kalium. (Simpson l. c.) — Buttersäure-Glycoläther, $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{\text{Є}_2\mathrm{H}_4}\\ (\text{Є}_4\mathrm{H}_7\Theta)_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$, entsteht bei mehrtägigem Erhitzen des Elaylbromürs mit buttersaurem Silber und Buttersäure im Wasserbade; es ist eine farblose, nach Buttersäure riechende, in Wasser unlösliche, bei 240° siedende Flüssigkeit, von 1,024 spec. Gew. bei 0°. — Stearinsäure-Glycoläther, $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{\text{Є}_2\mathrm{H}_4}\\ (\text{Є}_{18}\mathrm{H}_{35}\Theta)_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$, aus stearinsaurem Silber und Elaylbromür erhalten, bildet leichte, glänzende Blättchen, die bei 76° schmelzen.

Propylglycolalkohol, $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{\text{Є}_3\mathrm{H}_6}\\ \mathrm{H}_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$. — Von Wurtz gleichzeitig mit dem Aethylglycolalkohol entdeckt. — Eine Mischung von 320

Gr. essigsaurem Silber, 192 Gr. Propylenbromür und so viel Eisessig, dass ein dicker Brei entsteht, wird vier Tage im Wasserbade erwärmt, nach Zusatz von Aether filtrirt und das Filtrat der Destillation unterworfen. Man scheidet den bei 186⁰ siedenden Essigsäure-Propylglycoläther ab und destillirt ihn (53 Gr.) mit gepulvertem Kalihydrat (38 Gr.) im Oelbade, rectificirt das Destillat über noch etwas Kalihydrat und bringt es auf den Siedepunkt 188⁰. — Der Propylglycolalkohol ist eine farblose, ölartige Flüssigkeit von süssem Geschmack, mischt sich mit Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen und löst sich in 12 bis 13 Th. Aether.

Durch langsame Oxydation, indem man den mit Wasser verdünnten Propylglycolalkohol in einen mit Kohlensäure gefüllten Ballon bringt, auf dessen Boden sich ein Gemenge von Platinschwarz und Platinschwamm befindet, und lose verschlossen mehrere Tage stehen lässt, wird er in Milchsäure verwandelt. Mit verdünnter Salpetersäure erhitzt geht er in Glycolsäure, mit concentrirter Salpetersäure in Oxalsäure über. Von übermangansaurem Kalium wird der Propylglycolalkohol in wässriger Lösung in Essigsäure übergeführt. — Beim Erhitzen mit Kalihydrat entsteht aus dem Propylglycolalkohol Oxalsäure. — Der Essigsäure-Propylglycoläther, $\left.\begin{matrix}\overset{''}{C_3H_6}\\(C_2H_3O)_2\end{matrix}\right\}O_2$, ist eine farblose, neutrale, in 10 Th. Wasser lösliche, etwas nach Essigsäure riechende Flüssigkeit, die bei 186⁰ siedet und bei 0⁰ das spec. Gew. 1,109 besitzt. (Ann. 105, 202.)

Der Propylglycolalkohol liefert bei Behandlung mit Chlorzink Propylaldehyd, mit Phosphorchlorid Propylenchlorür, mit Salzsäure das Oxypropylglycolchlorür und dieses mit Kali den Propylglycoläther.

Butylglycolalkohol, $\left.\begin{matrix}\overset{''}{C_4H_8}\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$. — Der aus dem Essigsäure-Butylglycoläther mit Kali abgeschiedene Butylglycolalkohol ist farblos, dickflüssig, ohne Geruch, in allen Verhältnissen in Wasser, Weingeist und Aether löslich; bei sehr langsamer Oxydation mit Salpetersäure wird er zu Butylactinsäure oxydirt. — Der Essigsäure-Butylglycoläther, $\left.\begin{matrix}\overset{''}{C_4H_8}\\(C_2H_3O)_2\end{matrix}\right\}O_2$, aus essigsaurem Silber und Butylenbromür bereitet, ist eine bei etwa 200⁰ siedende, ölige, in der Kälte geruchlose Flüssigkeit, die in Wasser unlöslich ist.

Amylglycolalkohol, $\left.\begin{matrix}\overset{''}{C_5H_{10}}\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$. — Man stellt aus Amylbromür und essigsaurem Silber den Essigsäure-Amylglycoläther dar und destillirt diesen mit der angemessenen Menge trocknen Kalihydrats. — Der Amylglycolalkohol ist eine farblose, syrupartige, bitterschmeckende Flüssigkeit, wird bei — 15⁰ zähe aber nicht fest, und mischt sich mit Wasser, Weingeist und Aether in allen Verhältnissen. Der Essigsäure-Amylglycoläther, $\left.\begin{matrix}\overset{''}{C_5H_{10}}\\(C_2H_3O)_2\end{matrix}\right\}O_2$, ist eine farblose, neutrale, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die über 200⁰ siedet. (Ann. 106, 24.) — Verdünnte Salpetersäure wirkt auf den Amylglycolalkohol sehr energisch ein und es

bleibt beim Verdunsten im Vacuum über Kalk ein saurer Syrup, der aus Butylactinsäure, $C_4H_8O_3$, besteht. (Ann. 107, 197.)

§. 147. Von Löwig und Weidmann sind mehrere Verbindungen des Elayls mit Schwefel dargestellt, die vielleicht die Sulfüre des Aethylglycolalkohols sind. Beim Stehen eines Gemisches von Elaylchlorür mit einer weingeistigen Lösung von Schwefelkalium fällt Elaylsulfür, C_2H_4S, als lockeres, weisses Pulver; Zweifach-Schwefelkalium liefert bei derselben Behandlung Elaylbisulfür, $C_2H_4S_2$, ein gelbliches, zartes Pulver, das mit Salpetersäure gekocht in eine Säure übergeht, deren Bariumsalz löslich ist (diese Säure ist vielleicht Disulfoätholsäure, $C_2H_6S_2O_6$). Eine Verbindung $C_2H_4S_5$ soll sich aus Elaylchlorür und einer weingeistigen Lösung von Dreifach- oder Fünffach-Schwefelkalium bilden. Lässt man ein Gemisch von weingeistigem Kaliumsulfhydrat und Elaylchlorür stehen, so bildet sich unter Abscheidung von Chlorkalium eine widrig riechende Flüssigkeit $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\}S_2$ (Glycolmercaptan); nach dem Verdünnen der weingeistigen Lösung mit Wasser bringt Bleizucker einen gelblichen Niederschlag, $C_2H_4Pl_2S_2$, hervor.

§. 148. Sulfocyanelayl, Sulfocyansäure-Aethylglycoläther, $\left.\begin{matrix}C_2{}''H_4\\(CN)_2\end{matrix}\right\}S_2$. — Diese Verbindung wurde 1855 von Sonnenschein und Meyer (J. für prakt. Ch. 65, 257) und von Buff (Ann. 100, 229) entdeckt. — Elaylchlorür oder Elaylbromür kocht man mit weingeistiger Sulfocyankaliumlösung, bis sich kein Chlorkalium mehr abscheidet, entfernt den Weingeist durch Destillation, entzieht dem Rückstande mit Wasser Chlorkalium und Sulfocyankalium und reinigt das zurückbleibende Sulfocyanallyl durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist unter Zusatz von Thierkohle. — Weisse, stark glänzende, grosse rhombische Tafeln, die bei 90° schmelzen, bei 83° wieder erstarren, bei vorsichtigem Erhitzen im Oelbade zum Theil sublimiren, in höherer Temperatur Zersetzung erleiden, in kaltem Wasser sich wenig, in kochendem mehr, in Weingeist und Aether leicht lösen; beim Kochen der wässrigen Lösung tritt ein scharfer, die Augen stark angreifender Geruch auf. — Auf das Sulfocyanelayl wirkt Ammoniak schon bei gewöhnlicher Temperatur, Anilin beim Kochen zersetzend ein; beim Kochen mit Kali oder Barytwasser entstehen kohlensaure Salze und die Flüssigkeit zeigt die Reaction der Sulfocyanverbindungen. Kochende Salpetersäure oxydirt es zu Disulfoätholsäure, $C_2H_6S_2O_6$.

§. 149. Die folgenden drei Verbindungen des Aethylglycolalkohols sind bis jetzt nur bei diesem, nicht bei den übrigen Glycolalkoholen, bekannt; man hat sie noch nicht aus dem Glycolalkohol selbst, sondern aus seinem Radical (Elayl) oder aus Weingeist dargestellt. Ihre typische Ableitung ist:

$$\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} \\ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O \\ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}, \quad \left.\begin{matrix}C_2{}''H_4\\S''O_2\\S''O_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}, \quad \left.\begin{matrix}H\\C_2{}''H_4\\S''O_2\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}; \quad \begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} \\ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O \\ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O \\ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}, \quad \left.\begin{matrix}C_2{}''H_4\\S''O_2\\S''O_2\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\O\\O\end{matrix}.$$

Typus. Carbylsulfat, Aethionsäureanhydrid. Isäthionsäure. Typus. Aethionsäure.

Carbylsulfat, Aethionsäureanhydrid, $C_2H_4S_2O_6$. — Es wurde 1837 von Regnault (Ann. 25, 32) entdeckt und von Magnus (Pogg. Ann. 47, 509) genauer untersucht. — Die Dämpfe von Elayl und Schwefelsäureanhydrid vereinigen sich unter Wärmeentwickelung zu dieser Verbindung. Oder man bringt ein offenes Rohr mit absolutem Alkohol in ein verschliessbares Gefäss, das Schwefelsäureanhydrid enthält, giesst die Flüssigkeit von den Krystallen des Carbylsulfats, welche sich in der Röhre bilden, ab, breitet diese auf erwärmten Platten von gebranntem Thon aus und stellt sie ins Vacuum über englische Schwefelsäure; bei der Darstellung aus Weingeist und Schwefelsäureanhydrid bilden sich zugleich Schwefelsäure, Aethylschwefelsäure, Aethionsäure und Isäthionsäure. — Das Carbylsulfat bildet farblose, strahlige, bei etwa 80° schmelzende Krystalle, die an der Luft zerfliessen und sich in Wasser unter Aufnahme von H_2O lösen zu

Aethionsäure, $C_2H_6S_2O_7$. Von Magnus (Ann. 6, 162) 1833 entdeckt. — Man leitet Schwefelsäureanhydrid in mit Eis gekühlten absoluten Alkohol, vermischt das gelbe Oel mit Wasser, sättigt die Lösung mit kohlensaurem Barium in der Kälte, verdunstet das Filtrat im Vacuum, bis das Salz auszuscheiden beginnt, verdünnt die Flüssigkeit mit absolutem Weingeist, bis ihr spec. Gew. 0,90 ist, und wäscht das gefällte äthionsaure Barium mit 65procentigem Weingeist. — Durch Zersetzen des Bariumsalzes in wässriger Lösung mit der genau hinreichenden Menge Schwefelsäure kann eine wässrige Lösung der Aethionsäure erhalten werden, die sich aber beim Verdunsten, selbst im Vacuum, zerlegt in Schwefelsäure und Isäthionsäure:

$$\underset{\text{Aethionsäure.}}{C_2H_6S_2O_7} + H_2O = \underset{\text{Isäthionsäure.}}{C_2H_6SO_4} + SH_2O_4.$$

Aethionsaures Kalium, $C_2H_4K_2S_2O_7$, wird durch Fällen des Bariumsalzes mit schwefelsaurem Kalium und Vermischen des Filtrats mit Weingeist in Krystallen erhalten. — Aethionsaures Barium, $C_2H_4Ba_2S_2O_7$ (nach dem Trocknen im Vacuum), fängt schon bei 100° und beim Kochen seiner concentrirten Lösung an sich zu zersetzen, löst sich in 10 Th. Wasser, kaum in Weingeist.

Isäthionsäure, $C_2H_6SO_4$. — Auch diese wurde von Magnus (l. c.) 1833 entdeckt. — In mit Eis gekühlten absoluten Weingeist oder Aether leitet man Schwefelsäureanhydrid, verdünnt mit dem vierfachen Volumen Wasser, kocht 3 Stunden unter Ersetzung des Wassers, sättigt mit kohlensaurem Barium, dampft das Filtrat bis zur Krystallhaut ab, verdünnt mit Weingeist und verdunstet die vom Niederschlage getrennte Flüssigkeit zum Syrup; das herauskrystallisirende isäthionsaure Barium wird mit Schwefelsäure zerlegt. — Die Isäthionsäure wird beim vorsichtigen Verdunsten ihrer Lösung syrupartig erhalten, zersetzt sich aber bei weiterem Abdampfen; die Salze krystallisiren leicht und zersetzen sich meist erst über 200°. Das Bariumsalz, $C_2H_5BaSO_4$, schiesst in kleinen glänzenden Blättern an, die 320° ohne Veränderung aushalten. Das Ammoniumsalz, $C_2H_5(NH_4)SO_4$, krystallisirt in rhombischen Tafeln, die, wie Strecker (Ann. 91, 101) fand, bei 130° schmelzen, bei 210° bis 220° 1 At. Wasser abgeben (10 bis 12 Proc. am Gewicht verlieren) und sich in Taurin verwandeln. Man erhält dieses in Krystallen, wenn man den festen Rückstand in Wasser löst, durch Zusatz von wenig Weingeist einen flockigen Niederschlag abscheidet und das Filtrat mit mehr Weingeist vermischt.

Taurin, Isäthionamid, $C_2H_7NSO_3 \left[\begin{array}{l} \left.\begin{array}{r} H \\ C_2''H_4 \\ S''O_2 \end{array}\right\} O \\ \left.\begin{array}{r} H \\ H \end{array}\right\} N \end{array}\right]$. — Es wurde 1826 von Gmelin aus der Ochsengalle dargestellt, in welcher es nach Strecker (Ann. 67, 30) in sogenannter gepaarter Verbindung mit Cholsäure — als Taurocholsäure — vorkommt. Beim Kochen der Taurocholsäure mit Alkalien wird sie in Cholsäure und Taurin zerlegt:

$$\underset{\text{Taurocholsäure.}}{C_{26}H_{45}NSO_7} + H_2O = \underset{\text{Cholsäure.}}{C_{24}H_{40}O_5} + \underset{\text{Taurin.}}{C_2H_7NSO_3}.$$

Man hat das Taurin ausserdem im Darminhalte und im Lungengewebe gefunden.

Gefaulte Galle wird mit Essigsäure versetzt, das Filtrat verdunstet und der Rückstand mit starkem Weingeist behandelt, der das Taurin ungelöst lässt, das durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt wird. Oder man kocht Galle mit starker Salzsäure ein, entfernt das sich ausscheidende Harz und trennt die beim Erkalten anschiessenden Taurin- und Kochsalzkrystalle mechanisch. — Das Taurin krystallisirt in grossen, wasserhellen Säulen, ist geruchlos, schmeckt wenig, reagirt nicht auf Pflanzenfarben und löst sich leicht in Wasser, nicht in Weingeist. Es schmilzt und zersetzt sich erst über 240°, verändert sich nicht, wenn seine Lösung in rauchender Salpetersäure oder Königswasser abgedampft wird, und wird auch nicht von Vitriolöl oder Chlorgas in der Kälte zersetzt. Beim Abdampfen einer kalischen Lösung des Taurins entweicht aller Stickstoff als Ammoniak und der ungefärbte Rückstand enthält schwefligsaures und essigsaures Salz.

§. 150. Disulfosäuren. — Man kann in ihnen die folgenden Gruppirungen annehmen:

$$\underset{\text{Typus.}}{\begin{array}{r} H_2 \\ H_2 \\ H_2O \\ H_2O \end{array}}, \quad \underset{\substack{\text{Disulfometholsäure,} \\ \text{Methionsäure.}}}{\left.\begin{array}{r} C''H_2 \\ S''O_2 \\ S''O_2 \\ H_2 \end{array}\right\} \begin{array}{l} O \\ O \end{array}}, \quad \underset{\substack{\text{Disulfoäthol-} \\ \text{säure.}}}{\left.\begin{array}{r} C_2''H_4 \\ S''O_2 \\ S''O_2 \\ H_2 \end{array}\right\} \begin{array}{l} O \\ O \end{array}}, \quad \underset{\substack{\text{Disulfopropiol-} \\ \text{säure.}}}{\left.\begin{array}{r} C_3''H_6 \\ S''O_2 \\ S''O_2 \\ H_2 \end{array}\right\} \begin{array}{l} O \\ O \end{array}}.$$

Aus der unter 2 beschriebenen Bildungsweise könnte man schliessen, dass die entsprechenden Glieder der einatomigen Alkohole die ätherschwefligen Säuren wären, denn letztere bilden sich auch beim Kochen der Sulfocyansäure-Aether mit Salpetersäure. Der äthylschwefligen Säure z. B. käme dann die Formel zu:

$$\underset{\text{Sulfäthylsäure.}}{\left.\begin{array}{r} C_2H_5 \\ SO_2 \\ H \end{array}\right\} O}.$$

Obgleich das Bariumsalz der Disulfometholsäure schon 1835 von Liebig entdeckt wurde, ist doch erst 1856 durch Untersuchungen von Hofmann und Buckton (Ann. 100, 129) Genaueres über die Natur

dieser Säuren bekannt geworden. Ihre Darstellung kann nach verschiedenen Methoden geschehen:

1) Die Disulfometholsäure entsteht als Nebenproduct bei Bereitung der Isäthionsäure aus Schwefelsäureanhydrid und Aether; der durch Weingeist in der Lösung des rohen isäthionsauren Bariums (§. 149) hervorgebrachte Niederschlag ist disulfometholsaures Barium. (Liebig, Ann. 13, 35. Strecker, Ann. 100, 199.)

2) Sulfocyansäure-Aethylglycoläther (§. 148) verwandelt sich beim Kochen mit Salpetersäure in Disulfoätholsäure (Buff, Ann. 100, 231):

$$\left.\begin{matrix}C_2''H_4\\(CN)_2\end{matrix}\right\}S_2 + 6NHO_3 = \underset{\text{Disulfoätholsäure.}}{C_2H_6S_2O_6} + 6NO + 2CO_2 + 2N + 2H_2O.$$

3) Die Sulfosäuren der fetten Säuren liefern beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure unter Kohlensäureentwickelung die Disulfosäuren:

$$\underset{\text{Sulfoessigsäure.}}{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C''H_2\\C''O\end{matrix}\right\}\\\left.\begin{matrix}S''O_2\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\end{matrix}} + \left.\begin{matrix}SO_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 = \underset{\text{Disulfometholsäure.}}{\left.\begin{matrix}C''H_2\\S''O_2\\S''O_2\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}} + CO_2 + H_2O.$$

Statt die Sulfosäuren der fetten Säuren kann man auch die leichter zugänglichen Nitrile oder Amide dieser Säuren mit rauchender Schwefelsäure erhitzen; es entstehen dabei zuerst die Sulfosäuren, z. B.:

$$\underset{\text{Acetamid.}}{C_2H_5NO} + 2SH_2O_4 = \underset{\text{Sulfoessigsäure.}}{C_2H_4SO_5} + SH(NH_4)O_4,$$

welche dann durch weitergehende Einwirkung der Schwefelsäure in Disulfosäuren übergeführt werden. (Buckton und Hofmann l. c.)

Zur Darstellung der Disulfosäuren aus den Nitrilen oder Amiden mischt man etwa 2 Th. dieser mit 3 Th. rauchender Schwefelsäure, erhitzt, bis die Kohlensäureentwickelung aufhört und schweflige Säure auftritt, löst den Rückstand in Wasser, neutralisirt mit kohlensaurem Barium und filtrirt die Flüssigkeit siedend heiss vom Niederschlage ab; bei der Disulfometholsäure krystallisirt das Bariumsalz beim Erkalten heraus, bei der Disulfoätholsäure fällt man mit kohlensaurem Ammonium und verdunstet das Filtrat, aus dem das disulfoätholsaure Ammonium herauskrystallisirt, bei der Disulfopropiolsäure muss das Bariumsalz wegen seiner grossen Löslichkeit in Wasser durch partielle Fällung mit Weingeist gereinigt werden.

Disulfometholsäure, Methionsäure, $CH_4S_2O_6$. — Sie wird aus Acetonitril, Acetamid, Sulfoessigsäure und Weingeist durch Einwirkung der Schwefelsäure gewonnen. Die aus dem Bleisalz mit Schwefelwasserstoff abgeschiedene Lösung der Säure wird bis zum Syrup verdunstet, der dann beim Stehen im Vacuum zu einer strahlenförmig krystallinischen Masse erstarrt. Sie zieht sehr schnell Wasser aus der Luft an und zerfliesst, schmeckt rein sauer, wird durch kochende Salpetersäure und Chlorgas nicht zersetzt, und bildet Salze, die in Wasser löslich, in Weingeist unlöslich sind. — Disulfometholsaures Ammonium, $CH_2(NH_4)_2S_2O_6$, krystallisirt in grossen rhombischen Krystallen; das Bariumsalz, $CH_2Ba_2S_2O_6 + 2H_2O$, schiesst aus einer heissen wässrigen Lösung in perlmutterglänzenden Platten an, löst sich schwer in kaltem Wasser,

nicht in Weingeist und verliert das Krystallwasser erst bei 150°. — Saure Salze der Disulfometholsäure sind noch nicht dargestellt. (Buckton und Hofmann. Strecker l. c.)

Disulfoätholsäure, $C_2H_6S_2O_6$. — Sie wird aus Propionitril oder Propionamid mit Schwefelsäure, und aus Sulfocyanelayl mit Salpetersäure dargestellt, und kann auf gleiche Weise wie die vorige Säure als zerfliessliche Krystallmasse erhalten werden. Das Ammoniumsalz schiesst in wasserhellen Würfeln oder Prismen an, die in Wasser leichter löslich sind, als das Ammoniumsalz der Disulfometholsäure. Das Bariumsalz, $C_2H_4Ba_2S_2O_6 (+ H_2O)$, krystallisirt in sternförmig gruppirten, sechsseitigen Platten und löst sich leicht in Wasser. (Buckton und Hofmann. Buff l. c.)

Disulfopropiolsäure, $C_3H_8S_2O_6$, entsteht aus Butyramid und rauchender Schwefelsäure. Bis jetzt ist nur das leicht lösliche Bariumsalz, $C_3H_6Ba_2S_2O_6$, analysirt.

Chlorüre, Bromüre und Jodüre der Glycolalkohole:

$$\left.\begin{matrix} \overset{''}{C_n}H_{2n} \\ Cl_2 \end{matrix}\right\}.$$

§. 151.

	Formel und Gewicht eines Moleculs.		Siedepunkt.	Spec. Gew.	Spec. Gew. d. Dampfes (berechnet).	Spec. Vol. (berechnet).
Methylenchlorür . .	$\left.\begin{matrix} CH_2 \\ Cl_2 \end{matrix}\right\}$	85	40°—41°	Schwerer als Wasser.	2,94	67,6
Elaylchlorür	$\left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ Cl_2 \end{matrix}\right\}$	99	85°	1,271 bei 0°	3,43	89,6
Propylenchlorür . .	$\left.\begin{matrix} C_3H_6 \\ Cl_2 \end{matrix}\right\}$	113	103°	1,151 bei ?	3,91	111,6
Butylenchlorür . . .	$\left.\begin{matrix} C_4H_8 \\ Cl_2 \end{matrix}\right\}$	127	122°	1,095 bei 0°	4,39	133,6
Amylenchlorür . . .	$\left.\begin{matrix} C_5H_{10} \\ Cl_2 \end{matrix}\right\}$	141			4,88	155,6
Elaylbromür	$\left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ Br_2 \end{matrix}\right\}$	188	132°	2,163 bei 0°	6,51	99,6
Propylenbromür . .	$\left.\begin{matrix} C_3H_6 \\ Br_2 \end{matrix}\right\}$	202	144°	1,974 bei ?	6,99	121,6
Butylenbromür . . .	$\left.\begin{matrix} C_4H_8 \\ Br_2 \end{matrix}\right\}$	216	160°		7,48	143,6
Amylenbromür . . .	$\left.\begin{matrix} C_5H_{10} \\ Br_2 \end{matrix}\right\}$	230	170°—180°		7,96	165,3
Methylenjodür . . .	$\left.\begin{matrix} CH_2 \\ J_2 \end{matrix}\right\}$	268		3,342 bei + 5°	9,28	97
Elayljodür	$\left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ J_2 \end{matrix}\right\}$	282		2,07 bei ?	9,76	119
Propylenjodür . . .	$\left.\begin{matrix} C_3H_6 \\ J_2 \end{matrix}\right\}$	296		2,490 bei 18°,5	10,25	141
Butylenjodür	$\left.\begin{matrix} C_4H_8 \\ J_2 \end{matrix}\right\}$	316			10,73	163
Amylenjodür	$\left.\begin{matrix} C_5H_{10} \\ J_2 \end{matrix}\right\}$	324			11,22	185

Diese Verbindungen entstehen durch directe Vereinigung der Kohlenwasserstoffe $\mathrm{C_n H_{2n}}$ mit Chlor, Brom oder Jod:

$$\overset{''}{\mathrm{C_2}}\mathrm{H_4} + \mathrm{Cl_2} = \left.\begin{matrix}\overset{''}{\mathrm{C_2}}\mathrm{H_4} \\ \mathrm{Cl_2}\end{matrix}\right\}.$$

Elayl. Elaylchlorür.

Einige Chlorüre auch aus den Kohlenwasserstoffen und gewissen metallischen Chlorverbindungen, z. B.:

$$\overset{''}{\mathrm{C_2}}\mathrm{H_4} + \mathrm{Sb\,Cl_5} = \left.\begin{matrix}\overset{''}{\mathrm{C_2}}\mathrm{H_4} \\ \mathrm{Cl_2}\end{matrix}\right\} + \mathrm{Sb\,Cl_3};$$

ferner bei Einwirkung des Phosphorchlorids (Bromids oder Jodids) auf die Glycolalkohole:

$$\left.\begin{matrix}\overset{''}{\mathrm{C_2}}\mathrm{H_4} \\ \mathrm{H_2}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_2} + 2\,\mathrm{P\,Cl_5} = \left.\begin{matrix}\overset{''}{\mathrm{C_2}}\mathrm{H_4} \\ \mathrm{Cl_2}\end{matrix}\right\} + 2\,\mathrm{P\,Cl_3\,O} + 2\,\mathrm{H\,Cl}.$$

Aethylglycol-
alkohol.

Sie sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig oder fest (Elayljodür) und meistens unzersetzt flüchtig, sind unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist und wahrscheinlich alle löslich in Aether.

Beim Kochen mit weingeistigem Kali werden die meisten in eine Wasserstoffsäure und das Chlorür, Bromür oder Jodür eines Alkohols der Reihe $\mathrm{C_n H_{2n} O}$ zerlegt:

$$\left.\begin{matrix}\overset{''}{\mathrm{C_2}}\mathrm{H_4} \\ \mathrm{Cl_2}\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}\overset{'}{\mathrm{C_2}}\mathrm{H_3} \\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right\} + \mathrm{H\,Cl}; \quad \left.\begin{matrix}\overset{''}{\mathrm{C_2}}\mathrm{H_4} \\ \mathrm{J_2}\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}\overset{'}{\mathrm{C_2}}\mathrm{H_3} \\ \mathrm{J}\end{matrix}\right\} + \mathrm{H\,J}.$$

Vinylchlorür. Vinyljodür.

Wässriges Kali bewirkt in der Siedhitze diese Zersetzung nicht, sie scheint aber beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf 150^0 oder darüber einzutreten.

Die Zersetzung mit Ammoniak in höherer Temperatur ist erst bei wenigen untersucht. Elaylchlorür liefert bei dieser Behandlung Salmiak und die Chlorverbindung einer Ammoniumbasis:

$$\overset{''}{\mathrm{C_2}}\mathrm{H_4\,Cl_2} + 2\,\mathrm{N\,H_3} = \mathrm{N\,H_4\,Cl} + \mathrm{N\,(C_2\,H_3)\,H_3\,Cl}.$$

Anilin mit Elaylbromür erhitzt erzeugt vorzugsweise bromwasserstoffsaures Elayl-Phenylamin, $\left.\begin{matrix}(\overset{''}{\mathrm{C_2}}\mathrm{H_4})_2 \\ (\mathrm{C_6\,H_5})_2\end{matrix}\right\}\mathrm{N_2}$. (Vergl. Anilin.) Trimethylamin vereinigt sich mit Elaylbromür allmälig zur Verbindung $\left.\begin{matrix}\mathrm{C\,H_3} \\ \mathrm{C\,H_3} \\ \mathrm{C\,H_3} \\ \mathrm{C_2\,H_4\,Br}\end{matrix}\right\}\mathrm{N\,Br}$; erhitzt man im zugeschmolzenen Gefässe beide Substanzen längere Zeit, so bilden sich vorzugsweise bromwasserstoffsaures Trimethylamin und die Bromverbindung einer andern Basis, $\left.\begin{matrix}\mathrm{C\,H_3} \\ \mathrm{C\,H_3} \\ \mathrm{C\,H_3} \\ \mathrm{C_2\,H_3}\end{matrix}\right\}\mathrm{N\,Br}$, nach der Gleichung:

$$2\left.\begin{matrix}\text{Є}H_3\\ \text{Є}H_3\\ \text{Є}H_3\end{matrix}\right\}N + \text{Є}_2H_4Br_2 = \left.\begin{matrix}\text{Є}H_3\\ \text{Є}H_3\\ \text{Є}H_3\end{matrix}\right\}N, HBr + \left.\begin{matrix}\text{Є}H_3\\ \text{Є}H_3\\ \text{Є}H_3\\ \text{Є}_2H_3\end{matrix}\right\}NBr.$$

Mit den weingeistigen Lösungen des Einfach- und Zweifach-Schwefelkaliums und des Schwefelwasserstoff-Schwefelkaliums entstehen — beim Elaylchlorür nachgewiesen — schwefelhaltige Verbindungen: Є_2H_4S (Schwefelglycol), $\text{Є}_2H_4S_2$ (Zweifach-Schwefelglycol), $\text{Є}_2H_6S_2$ (Glycolmercaptan). (§. 147.)

Weingeistiges Sulfocyankalium zersetzt sich in der Siedhitze mit Elaylchlorür oder Bromür in Chlor- oder Bromkalium und Sulfocyanelayl (Sulfocyansäure-Glycoläther), $\left.\begin{matrix}\text{Є}_2H_4\\ (\text{Є}N)_2\end{matrix}\right\}S_2$. (§. 148.)

Die Chlorüre, Bromüre und Jodüre der Glycolalkohole zerlegen sich mit Silbersalzen in zusammengesetzte Aether der Glycolalkohole (§. 145):

$$\underset{\text{Elayljodür.}}{\left.\begin{matrix}\text{Є}_2''H_4\\ J_2\end{matrix}\right\}} + 2\left.\begin{matrix}\text{Є}_2H_3\text{Ө}\\ Ag\end{matrix}\right\}\text{Ө} = \underset{\text{Essigsäure-Glycoläther.}}{\left.\begin{matrix}\text{Є}_2''H_4\\ (\text{Є}_2H_3\text{Ө})_2\end{matrix}\right\}\text{Ө}_2} + 2\,AgJ.$$

Aus Elaylchlorür und Bromür (nicht aus Elayljodür) bildet sich beim Erhitzen mit Weingeist und essigsaurem Kalium auf 100° basisch Essigsäure-Glycoläther, $\left.\begin{matrix}\text{Є}_2''H_4\\ (\text{Є}_2H_3\text{Ө})H\end{matrix}\right\}\text{Ө}_2$. (§. 146.)

Aus den Chlorüren, Bromüren und Jodüren können die Kohlenwasserstoffe Є_nH_{2n} auf verschiedene Weise regenerirt werden: Man setzt sie, mit Wasserstoff gemengt, der Rothglühhitze aus, oder erhitzt sie mit Wasser, Jodkalium und Kupfer auf 275°.

Chlor und Brom wirken auf die Chlorüre und Bromüre substituirend; bei lange dauernder Einwirkung kann aller Wasserstoff eliminirt werden, es bleiben alsdann Chlor- und Bromkohlenstoffe. Diese Substitutionsproducte sind meistens unzersetzt siedende Flüssigkeiten, deren Siedepunkt um so höher liegt, je mehr Atome Chlor oder Brom eingetreten sind; gegen weingeistiges Kali zeigen sie das Verhalten des Elaylchlorürs, nämlich 1 Molecül einer Wasserstoffsäure abzugeben. — Sie lassen sich betrachten als Chlorüre und Bromüre mehrsäuriger Alkohole, z. B. $\text{Є}_3H_5Br_3$ als $\left.\begin{matrix}\text{Є}_3'''H_5\\ Br_3\end{matrix}\right\}$; die Basicität des in ihnen angenommenen Radicals wird für jedes durch Cl oder Br substituirte Atom H um eine Verwandtschaftseinheit zunehmen; in der That ist durch Einwirkung des essigsauren Silbers aus $\left.\begin{matrix}\text{Є}_3'''H_5\\ Br_3\end{matrix}\right\}$ dargestellt $\left.\begin{matrix}\text{Є}_3'''H_5\\ (\text{Є}_2H_3\text{Ө})_3\end{matrix}\right\}\text{Ө}_3$, Triacetin, d. i. der Essigäther eines dreisäurigen Alkohols.

In der folgenden Tabelle sind einige Substitutionsproducte und die daraus mit weingeistigem Kali gewonnenen Verbindungen zusammengestellt:

		Siedepunkt.	Spec. Gew.			Siedepunkt.	Spec. Gew.
Elaylchlorür	$Є_2H_4Cl_2$	85°	1,271 bei 0°	Chlorelayl	$Є_2H_3Cl$	−18° bis −15°	?
Chlorelaylchlorür	$Є_2H_3Cl_3$	115°	1,422 bei 0°	Bichlorelayl	$Є_2H_2Cl_2$	+ 35° bis 40°	1,250 bei 15°
Bichlorelaylchlorür	$Є_2H_2Cl_4$	137°	1,602 bei 0°	Trichlorelayl	$Є_2HCl_3$	?	?
Trichlorelaylchlorür . . .	$Є_2HCl_5$	154°	1,662 bei 0°	Perchlorelayl	$Є_2Cl_4$	116°,7	1,649 bei 0°
Perchlorelaylchlorür . . . (Anderthalb-Chlorkohlenstoff.)	$Є_2Cl_6$	182°	Ungefähr 2,0				
Elaylbromür	$Є_2H_4Br_2$	132°	2,163 bei 0°	Bromelayl	$Є_2H_3Br$	Mittl. Temp.	Etwa 1,52
Bromelaylbromür	$Є_2H_3Br_3$	186°,5	2,62 bei 23°	Perbromelayl	$Є_2Br_4$	?	
Perchlorelaylbromür. . . .	$Є_2Cl_4Br_2$	—	2,3 bei 21°				
Propylenchlorür	$Є_3H_6Cl_2$	104°	1,151	Chlorpropylen	$Є_3H_5Cl$		
Chlorpropylenchlorür . . .	$Є_3H_5Cl_3$	170°	1,347	Bichlorpropylen	$Є_3H_4Cl_2$		
Bichlorpropylenchlorür . .	$Є_3H_4Cl_4$	195° bis 200°	1,548	Trichlorpropylen	$Є_3H_3Cl_3$		
Trichlorpropylenchlorür. .	$Є_3H_3Cl_5$	220° bis 225°	?	Quadrichlorpropylen . . .	$Є_3H_2Cl_4$		
Quadrichlorpropylenchlorür	$Є_3H_2Cl_6$	240° bis 245°	1,731	Quintichlorpropylen	$Є_3HCl_5$		
Quintichlorpropylenchlorür	$Є_3HCl_7$	260°	1,731	Perchlorpropylen	$Є_3Cl_6$		
Perchlorpropylenchlorür .	$Є_3Cl_8$	280°	1,860				
Propylenbromür	$Є_3H_6Br_2$	144°	1,974	Brompropylen	$Є_3H_5Br$	62°	1,472
Brompropylenbromür . . .	$Є_3H_5Br_3$	195°	2,392 bei 23°	Bibrompropylen	$Є_3H_4Br_2$	120°	1,950
Bibrompropylenbromür . .	$Є_3H_4Br_4$	226°	2,469	Tribrompropylen	$Є_3H_3Br_3$		
Tribrompropylenbromür . .	$Є_3H_3Br_5$	255°	2,601				

Aus den Aldehyden $Є_2H_4Θ$ (Acetaldehyd.), $Є_5H_{10}Θ$ (Valeraldehyd.), $Є_7H_{14}Θ$ (Oenanthaldehyd.), $Є_8H_{16}Θ$ (Caprylaldehyd.) entstehen bei Behandlung mit Phosphorchlorid die Verbindungen $Є_2H_4Cl_2$, $Є_5H_{10}Cl_2$, $Є_7H_{14}Cl_2$, $Є_8H_{16}Cl_2$. Von der Verbindung $Є_2H_4Cl_2$ ist nachgewiesen, dass sie nicht identisch mit dem Elaylchlorür ist; die Verbindung $Є_7H_{14}Cl_2$ verhält sich gegen weingeistiges Kali wie die Glycolchlorüre und zerlegt sich in $Є_7H_{13}Cl$ und HCl; mit Natrium erhitzt liefert sie Oenanthylen, $Є_7H_{14}$. (§. 136.)

§. 152. Methylenjodür, Methylglycoljodür, $\left.\begin{matrix}\overset{''}{C}H_2\\ J_2\end{matrix}\right\}$. — Es entsteht bei Einwirkung des Natriumäthylats auf Jodoform. — Auf 4 Mol. Jodoform lässt man allmälig eine nicht zu concentrirte und nicht braun gefärbte Lösung von 9 Mol. Natriumäthylat einwirken, vermischt mit Wasser, rectificirt das gefällte Methylenjodür mit Wasser und trocknet es über Chlorcalcium. Es ist eine gelbliche, das Licht stark brechende Flüssigkeit, die bei + 2° zu einer blättrigen Krystallmasse erstarrt. Bei 181° beginnt sie unter Zersetzung zu sieden. — Kalium und Natrium entwickeln beim Erhitzen zuerst ein Gas aus dem Methylenjodür und darauf tritt nach kurzer Zeit Explosion ein. Natriumamalgam entwickelt beim Erwärmen ebenfalls ein Gas, grösstentheils aus Wasserstoff bestehend, dem Spuren einer kohlenstoffhaltigen Verbindung ($\overset{''}{C}H_2$?) beigemengt sind. — Mit essigsaurem Silber bildet das Methylenjodür Essigsäure-Methylglycoläther. — Bei Einwirkung des Chlors entsteht Chlormethylen, $\left.\begin{matrix}\overset{''}{C}H_2\\ Cl_2\end{matrix}\right\}$, eine farblose, dem Chloroform ähnlich riechende Flüssigkeit, die schwerer als Wasser ist und in einer Mischung von Schnee und Kochsalz nicht erstarrt.

Mit Silberoxyd erhitzt liefert das Methylenjodür unter Verpuffung Kohlensäure und Wasser; lässt man beide unter Steinöl auf einander einwirken, so bildet sich ausser diesen beiden Producten ein fester krystallinischer Körper, das Dioxymethylen, $C_2H_4O_2$, das ebenfalls entsteht, wenn oxalsaures Silber und Methylenjodür unter Steinöl erwärmt werden: Gleiche Aequivalente Methylenjodür und oxalsaures Silber werden vorsichtig mit Steinöl in einer Retorte erhitzt, wobei Kohlensäure und Kohlenoxyd (von Zersetzung der Oxalsäure herrührend) sich entwickeln und die kalt gehaltene Vorlage sich mit einer dünnen weissen Schicht von Dioxymethylen bekleidet; diese wird abgenommen, zwischen Papier gepresst, mit Aether, Alkohol und Wasser, und wieder mit Alkohol und Aether gewaschen, über Schwefelsäure getrocknet und im verschlossenen Glasrohre sublimirt.

Das Dioxymethylen stellt nach der Sublimation durchscheinende, spröde Rinden von undeutlich krystallinischer Textur dar, die bei gewöhnlicher Temperatur kaum, in der Wärme scharf und reizend riechen, schon unter 100° sublimiren, bei etwa 152° schmelzen und etwas darüber sieden; die Dampfdichte ist 2,06. — Es löst sich nicht, wenn es kurze Zeit mit Wasser, Alkohol oder Aether gekocht wird, löst sich aber bei mehrstündigem Erhitzen mit Wasser auf 100° im zugeschmolzenen Rohre und die Lösung lässt beim Verdunsten im Vacuum scheinbar unverändertes Dioxymethylen.

Oxydirende Substanzen verwandeln es in Kohlensäure und Wasser, mit Bleisuperoxyd und Wasser anhaltend auf 100° erhitzt entstehen kohlensaures und ameisensaures Blei; Jodphosphor verkohlt es theilweise und bei der Destillation mit Wasser geht Methylenjodür über. Ammoniakgas über gepulvertes Dioxymethylen geleitet scheidet eine wässrige Flüssigkeit ab und bildet eine flüchtige, krystallinische Substanz, welche basische Eigenschaften zu haben scheint. (Butlerow, Ann. 107, 110; 111, 242.)

Elaylchlorür, Aethylenchlorür, (Oel der holländischen Chemiker), $\left.\begin{matrix}\overset{''}{\mathrm{C}}_2\mathrm{H}_4\\ \mathrm{Cl}_2\end{matrix}\right\}$. — Es wurde 1795 von vier holländischen Chemikern entdeckt. (§. 155.) — Man leitet Elaylgas in eine schwach erwärmte Chlormischung (2 Braunstein, 3 Kochsalz, 4 Wasser, 5 Schwefelsäure), die sich in einer tubulirten Retorte befindet, destillirt nach Erschöpfung der Chlormischung das gebildete Elaylchlorür ab und reinigt es durch Waschen mit verdünnter Natronlauge und Wasser, Trocknen über Chlorcalcium und Destillation über concentrirter Schwefelsäure; der Siedepunkt muss 85° sein. (Ann. 94, 245.) — Weniger bequem erhält man Elaylchlorür durch Zusammenleiten von Elaylgas und Chlorgas, oder indem man ersteres in Antimonchlorid leitet. — Aethylglycolalkohol bildet mit Phosphorchlorid Elaylchlorür. — Das Elaylchlorür ist ein wasserhelles, dünnflüssiges, angenehm ätherisch riechendes Liquidum, das mit grüner, stark russender Flamme brennt. — Mit concentrirter Schwefelsäure lässt es sich mischen und unverändert abdestilliren. Beim Erwärmen mit Kalium bläht es sich zu einer weissen, porösen Masse auf und entwickelt ein Gemenge von $\mathrm{C}_2\mathrm{H}_3\mathrm{Cl}$ und Wasserstoff. Das Verhalten gegen weingeistiges Kali, Schwefelalkalien u. s. w. ist schon im vorigen Paragraph erwähnt.

Chlorelaylchlorür, $\mathrm{C}_2\mathrm{H}_3\mathrm{Cl}_3$, bildet sich bei Einwirkung des Chlors auf Elaylchlorür, oder auf $\mathrm{C}_2\mathrm{H}_3\mathrm{Cl}$ im Sonnenlichte, oder endlich, wenn dieses letztere in Antimonchlorid geleitet und dann destillirt wird. Die Verbindungen Bichlorelaylchlorür, $\mathrm{C}_2\mathrm{H}_2\mathrm{Cl}_4$, und Trichlorelaylchlorür, $\mathrm{C}_2\mathrm{HCl}_5$, werden aus Elaylchlorür und Chlorgas gewonnen und durch fractionirte Destillationen getrennt. Alle drei sind Flüssigkeiten, die dem Elaylchlorür ähnlich riechen. (Hinsichtlich der übrigen Eigenschaften vergl. vorigen Paragraph.) — Das Perchlorelaylchlorür ist schon §. 75 beschrieben.

Elaylbromür, Aethylenbromür, $\left.\begin{matrix}\overset{''}{\mathrm{C}}_2\mathrm{H}_4\\ \mathrm{Br}_2\end{matrix}\right\}$. Von Balard 1826 entdeckt. — Man leitet zu unter Wasser befindlichem Brom Elaylgas, schüttelt das Product bis zur Entfärbung mit Kalilauge, entwässert es mit Chlorcalcium und rectificirt es über concentrirter Schwefelsäure. — Farblose, angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit, die bei 0° oder etwas darunter krystallinisch erstarrt und mit stark russender Flamme brennt. — Das mit weingeistigem Kali aus dem Elaylbromür dargestellte Vinylbromür (Bromelayl), $\mathrm{C}_2\mathrm{H}_3\mathrm{Br}$, absorbirt mit Begierde Brom und verwandelt sich damit in Bromelaylbromür, $\mathrm{C}_2\mathrm{H}_3\mathrm{Br}_3$, eine nach Chloroform riechende Flüssigkeit. (Wurtz, Ann. 104, 243.)

Elayljodür, Aethylenjodür, $\left.\begin{matrix}\overset{''}{\mathrm{C}}_2\mathrm{H}_4\\ \mathrm{J}_2\end{matrix}\right\}$. Von Faraday 1821 entdeckt. — Ueber Jod wird im Sonnenlichte oder bei 50° bis 60° Elaylgas geleitet und das krystallinische Product mit wässrigem Kali gewaschen. Jodäthyl durch ein dunkel rothglühendes Rohr geleitet liefert dieselbe Verbindung. — Farblose, zerreibliche Krystalle, die bei 73° zu einem gelblichen Oele schmelzen, unter 80° unzersetzt sublimiren, aber in höherer Temperatur in Jod und Elayl zerfallen und sich schwierig in Weingeist lösen; von

Chlor und Brom werden sie unter Jodabscheidung in Elaylchlorür und Elaylbromür verwandelt.

Propylenchlorür, Propylglycolchlorür, $\overset{\prime\prime}{C_3}\left.\begin{matrix}H_6\\Cl_2\end{matrix}\right\}$. — Es wurde zugleich mit dem Bromür 1851 von Reynolds (Ann. 77, 114) entdeckt und ist eine schwere, ölige Flüssigkeit.

Propylenbromür, Propylglycolbromür, $\overset{\prime\prime}{C_3}\left.\begin{matrix}H_6\\Br_2\end{matrix}\right\}$. — Farblose, etwas lauchartig riechende Flüssigkeit. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie zersetzt. — Brompropylenbromür, $C_3H_5Br_3$. — Brom wirkt nur schwierig auf Propylenbromür ein; man muss die durch Erhitzen entwickelten Dämpfe beider Substanzen auf einander einwirken lassen und erhält dann nach mehreren Rectificationen das Brompropylenbromür als eine bei etwa 195° siedende Flüssigkeit, von 2,392 spec. Gew. bei 23°, die einen reizenden, lange haftenden Geruch besitzt. — Eine mit dieser isomerische, vielleicht identische Substanz, Bromallylbromür, erhält man, wenn Bromallyl, C_3H_5Br, mit Brom behandelt wird; das Bromallyl (3 Th.) wird bei Zusatz des Broms (4 Th.) wegen der heftigen Einwirkung abgekühlt. Mit der vorhergehenden Verbindung besitzt sie gleiches specifisches Gewicht und gleichen Siedepunkt, riecht aber nicht so reizend, sondern eher wie Chloroform. — Eine dritte isomerische Verbindung, Dreifach-Bromallyl, entsteht beim Eintragen von Brom (3 Th.) in Jodallyl (2 Th.), welches in eine Kältemischung gestellt wird. Die Flüssigkeit wird vom abgeschiedenen Jod abfiltrirt, mit Kali gewaschen, entwässert und rectificirt; das zwischen 200° und 220° Uebergehende krystallisirt bei 0° und die abgepressten Krystalle sind das reine Dreifach-Bromallyl, das bei 16° schmilzt, bei 217° bis 218° siedet und bei 23° das spec. Gew. 2,346 besitzt. Bei Behandlung mit weingeistigem Kali entsteht eine ätherartige, bei 135° siedende Flüssigkeit. (Wurtz, Ann. 104, 242.) Dieses Dreifach-Bromallyl zersetzt sich beim Erhitzen mit essigsaurem Silber und Eisessig auf 120° bis 125° in Bromsilber und Triacetin (Essigsäure-Glycerinäther), $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{C_3}H_5\\(C_2H_3O)_3\end{matrix}\right\}O_3$. (Wurtz, Ann. 102, 339.) Mit Ammoniak bildet es eine Basis, $\left.\begin{matrix}C_3H_4Br\\C_3H_4Br\\H\end{matrix}\right\}N$. (§. 153.) (Simpson, Ann. 109, 362.)

Aus Phosphorbromid und Glycerin wird endlich unter anderen Producten Tribromhydrin, $C_3H_5Br_3$, also eine mit den früheren isomerische Verbindung erhalten; es ist eine schwere, bei 180° siedende, an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit, die mit feuchtem Silberoxyd unter 100° wieder Glycerin bildet. (Berthelot und Luca, Ann. 101, 76.)

Propylenjodür, Propylglycoljodür, $\overset{\prime\prime}{C_3}\left.\begin{matrix}H_6\\J_2\end{matrix}\right\}$. — Von Berthelot und Luca 1854 (Ann. 92, 311) entdeckt. In einen mit Propylengas gefüllten Kolben bringt man Jod und setzt ihn der Sonne aus oder

erwärmt auf 50° bis 60°; es bildet sich flüssiges Propylenjodür, das durch Schütteln mit Kali entfärbt wird, aber an der Luft oder am Lichte sich bald wieder färbt; bei — 10° wird es nicht fest, mit weingeistigem Kali erhitzt entsteht wieder Propylengas und eine flüssige Verbindung.

Butylenchlorür, Butylglycolchlorür, $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{C_4H_8}\\ Cl_2\end{matrix}\right\}$. — Von Faraday 1825 entdeckt. Es entsteht aus Butylen und Chlor und ist ein wasserhelles, süsslich riechendes Oel. (Kolbe, Ann. 69, 258.)

Butylenbromür, Butylglycolbromür, $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{C_4H_8}\\ Br_2\end{matrix}\right\}$, ist unter den Producten, welche Brom mit den bei Zersetzung des Fuselöls in der Hitze auftretenden Gasen bildet, und wird daraus durch Destillation als eine farblose Flüssigkeit abgeschieden. (Wurtz, Ann. 104, 249.) Mit weingeistigem Ammoniak auf 100° erwärmt setzt es Bromammonium ab, während C_4H_7Br in Lösung bleibt. (Cahours.)

Amylenbromür, Amylglycolbromür, $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{C_5H_{10}}\\ Br_2\end{matrix}\right\}$, aus Amylen und Brom dargestellt, zersetzt sich bei der Destillation und giebt mit essigsaurem Silber den Essigäther des Amylglycolalkohols.

Ueber Oenanthylenchlorür, $C_7H_{14}Cl_2$, ist Oenanthaldehyd zu vergleichen. — Caprylen, C_8H_{16}, giebt mit Brom die Verbindung $C_8H_{16}Br_2$.

§. 153. Wird das aus Jodallyl und überschüssigem Brom dargestellte Dreifach-Bromallyl, $C_3H_5Br_3$, mit 6 Vol. einer Lösung von Ammoniak in schwachem Weingeist 10 bis 12 Stunden in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erhitzt, so bildet sich viel Bromammonium und das Filtrat scheidet auf Zusatz von Wasser ein Oel ab, welches eine Basis, Dibromallylamin, von der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}C_3\acute{H}_4Br\\ C_3\acute{H}_4Br\\ H\end{matrix}\right\}N$ ist. Mit Kali aus der salzsauren Verbindung geschieden ist es ein schweres, kaum in Wasser, leicht in Alkohol und Säuren lösliches Oel, das nicht unzersetzt destillirt werden kann. Die Salze besitzen keine grosse Neigung zu krystallisiren. Die salzsaure Verbindung, $\left.\begin{matrix}C_3H_4Br\\ C_3H_4Br\\ H\end{matrix}\right\}N, HCl$, ist ein schwach gelblich gefärbtes, in Wasser und Alkohol leicht lösliches Salz, von süssem, aromatischem Geschmack, das bei 160° theilweise sublimirt und dessen Lösung mit salpetersaurem Silber nur einen Niederschlag von Chlorsilber giebt. Platinchlorid bringt in der concentrirten Lösung einen gelben Niederschlag hervor, $(C_3H_4Br)_2HN, HCl, PtCl_2$. — Beim Vermischen weingeistiger Lösungen von Dibromallylamin und Sublimat entsteht ein voluminöser, in kaltem Wasser unlöslicher, aus kochendem Weingeist in Nadeln anschiessender Niederschlag, $\left.\begin{matrix}C_3H_4Br\\ C_3H_4Br\\ H\end{matrix}\right\}N, 2HgCl$.

Durch Erhitzen der freien Basis mit Jodäthyl auf 100° entsteht das Jodür von Aethyldibromallylamin, dessen Lösung mit Kali versetzt das Aethyldibromallylamin, $\left.\begin{matrix} Є_3 H_4 Br \\ Є_3 H_4 Br \\ Є_4 H_5 \end{matrix}\right\} N$, als schweres Oel abscheidet.

Gebromtes Propylenbromür scheidet beim Erhitzen mit Ammoniak auch Bromammonium ab und es entsteht ein Oel, das aber unlöslich in Salzsäure ist und ein Gemenge von $Є_3 H_4 Br_2$ und $Є_3 H_5 Br_3$ zu sein scheint. (Simpson, Ann. 109, 362.)

Kohlenwasserstoffe $Є_n H_{2n}$.

§. 154.

	Formel und Gewicht eines Molecüls.		Siedepunkt.	Spec. Gewicht.	Berechnete Dampfdichte.
Elayl	$Є_2 H_4$	28			0,97
Propylen	$Є_3 H_6$	42			1,45
Butylen	$Є_4 H_8$	56			1,94
Amylen	$Є_5 H_{10}$	70	(39°) 35°		2,42
Caprolen	$Є_6 H_{12}$	84	55°		2,91
Oenanthylen	$Є_7 H_{14}$	98	95°		3,39
Caprylen	$Є_8 H_{16}$	112	125°	0,723 (17°)	3,87
(Nonylen	$Є_9 H_{18}$	126	110°		4,36)
Ceten	$Є_{16} H_{32}$	224	275°		7,76
Ceroten	$Є_{27} H_{54}$	378			13,08
Melen	$Є_{30} H_{60}$	420	370° bis 380°	0,89	14,54

Aus den Siedepunkten der 3 Kohlenwasserstoffe Amylen, Oenanthylen und Caprylen, die am genauesten bestimmt sind, scheint für $Є H_2$ Zusammensetzungsdifferenz 30° Siedepunktsdifferenz zu folgen.

Zur Darstellung der Kohlenwasserstoffe dieser Gruppe giebt es zahlreiche Methoden:

1. Man erhält sie aus den mit Weingeist homologen Alkoholen ($Є_n H_{2n+2} \Theta$) und ihren Derivaten. — Die Alkohole selbst liefern sie bei Destillation mit concentrirter Schwefelsäure, wasserfreier Phosphorsäure, Borsäure, Chlorzink u. s. w.; so entsteht aus Weingeist ($Є_2 H_6 \Theta$) das Elayl, aus Amylalkohol ($Є_5 H_{12} \Theta$) das Amylen. Auch bilden sich die Kohlenwasserstoffe, wenn die Alkohole in Dampfform durch ein glühendes Rohr geleitet werden; doch ist die Zersetzung in diesem Falle häufig complicirter. (Aus Amylalkohol entsteht vorzugsweise Propylen.) —

Die Gleichung für die Bildung der Kohlenwasserstoffe aus den Alkoholen ist z. B. beim Weingeist:

$$C_2H_6O = C_2H_4 + H_2O.$$

Dass die Metamorphose nicht immer genau nach dieser Gleichung vor sich geht, rührt zuweilen daher, dass die den Alkohol zersetzende Substanz modificirenden Einfluss auf den Kohlenwasserstoff ausübt; aus Amylalkohol wird mit concentrirter Schwefelsäure oder Chlorzink ausser Amylen, C_5H_{10}, noch ein Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{20}$, gewonnen.

Die Jodüre der Alkohole liefern bei Behandlung mit Zink in höherer Temperatur neben dem sogenannten Alkoholradical $\left(\begin{matrix} C_nH_{2n+1} \\ C_nH_{2n+1} \end{matrix}\right\}\Big)$ noch die Kohlenwasserstoffe $\left.\begin{matrix} C_nH_{2n+1} \\ H \end{matrix}\right\}$ (§. 108) und die hier zu besprechenden Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}. Aus Jodäthyl und Zink bilden sich neben Aethyl noch Aethylwasserstoff und Elayl; aus Jodamyl und Zink neben Amyl noch Amylwasserstoff und Amylen. — Die Kohlenwasserstoffe $\left.\begin{matrix} C_nH_{2n+1} \\ H \end{matrix}\right\}$ und C_nH_{2n} sind hier secundäre Producte, die aus der Zersetzung des Jodürs mit der Zinkverbindung entstehen. (§. 108.)

Einige nicht unzersetzt siedende zusammengesetzte Aether zerfallen bei trockner Destillation in die Säure und einen Kohlenwasserstoff C_nH_{2n}. Man kann diese Zersetzung zur Darstellung des Cetens, Cerotens und Melens anwenden, indem man Wallrath (Palmitinsäure-Cetyläther), chinesisches Wachs (Cerotinsäure-Cerylläther) und Bienenwachs (Palmitinsäure-Myricyläther) destillirt und aus dem Destillat mit einem Alkali die fette Säure entfernt. Die Gleichung für diese Zersetzung ist:

$$\left.\begin{matrix} C_{16}H_{31}O \\ C_{16}H_{33} \end{matrix}\right\}O = C_{16}H_{32}O_2 + C_{16}H_{32}.$$

Palmitinsäure-Cetyläther. Palmitinsäure. Ceten.

Die Oxydhydrate der Ammoniumbasen (§. 85) liefern bei trockner Destillation eine Nitrilbasis (§. 84), Wasser und einen Kohlenwasserstoff C_nH_{2n}, z. B.:

$$N(C_2H_5)_4HO = N(C_2H_5)_3 + H_2O + C_2H_4.$$

Tetraäthylammoniumoxydhydrat. Triäthylamin. Elayl.

2. Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} entstehen zugleich mit den sogenannten Alkoholradicalen bei der Elektrolyse fettsaurer Salze; aus dem valeriansauren Kalium bildet sich zugleich mit dem Butyl (C_8H_{18}) das Butylen, C_4H_8. — Sie entstehen, wenn die Dämpfe der fetten Säuren durch glühende Röhren geleitet werden; aus Valeriansäure bildet sich vorzugsweise Propylen (C_3H_6), ausserdem Elayl (C_2H_4) und wahrscheinlich Butylen (C_4H_8).

Eine grosse Menge dieser Kohlenwasserstoffe wird bei der Destillation fettsaurer Salze, für sich oder nach dem Mengen mit Natronkalk, gewonnen und zwar entstehen nicht nur Kohlenwasserstoffe mit eben so viel oder weniger Kohlenstoffatomen, als in der angewandten Säure enthalten sind, sondern auch Kohlenwasserstoffe mit höherem Kohlenstoffgehalt. Man hat z. B. aus ameisensaurem Barium Elayl, Propylen

(wahrscheinlich Butylen) und ausserdem Sumpfgas, Kohlenoxyd und Wasserstoff; aus essigsaurem Natrium oder buttersaurem Barium mit dem gleichen Volumen Natronkalk gemengt, Elayl, Propylen, Butylen, Amylen und höhere Kohlenwasserstoffe derselben Reihe (und Sumpfgas) gewonnen.

Um die Kohlenwasserstoffe (oder Verbindungen derselben) bei trockner Destillation der fettsauren Salze zu gewinnen, erhitzt man letztere für sich oder mit Natronkalk gemengt in gläsernen oder glasirten Steingutretorten; an die Retorten werden luftdicht gut zu kühlende tubulirte Vorlagen gefügt, in welchen sich die festen und flüssigen Producte (ausser Kohlenwasserstoffen vorzüglich Aldehyde und Acetone) condensiren; die gasförmigen Producte leitet man mittelst eines Gasleitungsrohrs aus der tubulirten Vorlage in eine zum Theil mit Brom und Wasser gefüllte Flasche, oder in eine mit Chlormischung gefüllte Retorte und lässt die hier nicht condensirten Gase in die Luft oder unter eine mit Wasser gefüllte Glocke treten. Die Kohlenwasserstoffe $\text{C}_n H_{2n}$ bilden mit Brom und Chlor flüssige Verbindungen ($\text{C}_2 H_4 Br_2$, $\text{C}_2 H_4 Cl_2$); hat man Brom zur Absorption angewandt, so entfernt man den Ueberschuss desselben mit Kali und trennt das ungelöst bleibende Oel durch fractionirte Destillation ($\text{C}_2 H_4 Br_2$, $\text{C}_3 H_6 Br_2$, $\text{C}_4 H_8 Br_2$, $\text{C}_5 H_{10} Br_2$ sind unzersetzt flüchtig, die Bromverbindungen der höheren Kohlenwasserstoffe zersetzen sich bei der Destillation); sind die Gase in eine Chlormischung geleitet, so destillirt man die Chlorverbindung der Kohlenwasserstoffe ab und trennt sie nach dem Entwässern ebenfalls durch fractionirte Destillation. — Zur Abscheidung des Kohlenwasserstoffs aus den Chlor- und Bromverbindungen werden die unten beschriebenen Methoden benutzt.

Die Kohlenwasserstoffe $\text{C}_n H_{2n}$ bilden sich ferner, wenn man Fette und Oele für sich durch glühende Röhren leitet, und sind daher in dem aus Oelen bereiteten Leuchtgase enthalten. — Zucker mit Natronkalk destillirt liefert Elayl, Propylen und Butylen; in dem Steinkohlengas sind Elayl und Butylen nachgewiesen u. s. w.

Es giebt verschiedene Mittel, die Kohlenwasserstoffe aus ihren Chlor-, Brom- (und Jod-) Verbindungen und ihren Substitutionsproducten wieder abzuscheiden: Man leitet sie mit Wasserstoff gemengt durch ein rothglühendes mit Bimsteinstücken gefülltes Rohr; aus $\text{C}_2 Cl_4$ und $\text{C}_2 Cl_6$ entsteht $\text{C}_2 H_4$, aus $\text{C} Cl_4$ entsteht $\text{C}_2 H_4$ und $\text{C} H_4$. Man erhitzt sie 12 bis 15 Stunden in zugeschmolzenen Röhren mit Jodkalium, Kupfer und Wasser auf 275°. $\text{C}_2 H_4 Br_2$ und $\text{C}_2 H_4 Cl_2$ liefern $\text{C}_2 H_4$; $\text{C}_3 H_6 Br_2$ liefert $\text{C}_3 H_6$; $\text{C}_4 H_8 Br_2$ liefert $\text{C}_4 H_8$; $\text{C}_5 H_{10} Br_2$ liefert $\text{C}_5 H_{10}$. — Wird auf gleiche Weise mit Jodkalium und Wasser ohne Kupfer erhitzt, so entstehen vorzugsweise die Kohlenwasserstoffe $\text{C}_n H_{2n+2}$; $\text{C}_2 H_4 Br_2$ liefert $\text{C}_2 H_6$; $\text{C}_3 H_6 Br_2$ liefert $\text{C}_3 H_8$. Man erhitzt sie mit Natrium; $\text{C}_7 H_{14} \text{C}l_2$ liefert $\text{C}_7 H_{14}$. — Da die Verbindungen der Kohlenwasserstoffe mit Cl, Br. u. s. w. auch aus anderen Verbindungen als aus den Kohlenwasserstoffen dargestellt werden können, so geben die eben erwähnten Zersetzungen neue Mittel an die Hand, zu den Kohlenwasserstoffen selbst, wenn auch auf Umwegen zu gelangen. Die Aldehyde z. B. vertauschen mit Phosphorchlorid behandelt den Sauerstoff gegen Chlor; aus $\text{C}_7 H_{14} \Theta$ (Oenanthol entsteht $\text{C}_7 H_{14} Cl_2$, und dieses mit Natrium erhitzt liefert $\text{C}_7 H_{14}$ (Oenanthylen).

Die Kohlenwasserstoffe $\text{C}_n H_{2n}$ sind die Radicale der zweisäurigen Alkohole $\text{C}_n H_{2n+2} \Theta_2$ (Glycolalkohole) im isolirten Zustande; sie verbinden sich direct mit Cl_2, Br_2 oder J_2 zu den flüssigen oder festen Chlorüren, Bromüren oder Jodüren dieser Alkohole. — Sie sind unlöslich in Wasser, meistens löslich in absolutem Weingeist, Aether und

Terpentinöl. Die gasförmigen werden von rauchender Schwefelsäure verschluckt und bilden mit ihr eigenthümliche Säuren (Isäthionsäure, Propylthionsäure). Englische Schwefelsäure verschluckt das Butylen und Propylen sehr rasch, das Elayl bei anhaltendem Schütteln; diese Lösungen liefern nach dem Verdünnen mit Wasser bei der Destillation Alkohole, $C_nH_{2n+2}O$ (Weingeist, Propylalkohol), und nach dem Sättigen mit Baryt beim Verdunsten ätherschwefelsaure Salze; die Alkohole entstehen bei dieser Reaction aus den Kohlenwasserstoffen durch Bindung von 1 Mol. Wasser: $C_2H_4 + H_2O = C_2H_6O$. Die flüssigen Kohlenwasserstoffe mischen sich zwar mit concentrirter Schwefelsäure, werden aber davon unter Bildung von schwefliger Säure zersetzt und Alkohole oder ätherschwefelsaure Salze lassen sich aus diesen Mischungen nach dem Verdünnen mit Wasser nicht erhalten. (Berthelot, Ann. 94, 78.) — Mit den concentrirten Wasserstoffsäuren — HCl, HBr, HJ — verbinden sich die Kohlenwasserstoffe bei anhaltendem (100stündigem) Erhitzen in hermetisch verschlossenen Gefässen auf 100^0 zu den Chlorüren, Bromüren und Jodüren der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$. C_2H_4 und HCl bilden C_2H_5Cl; C_3H_6 bildet mit den Säuren C_3H_7Cl, C_3H_7Br, C_3H_7J; $C_{16}H_{32}$ vereinigt sich mit HCl und HBr zu $C_{16}H_{33}Cl$ und $C_{16}H_{33}Br$. (Berthelot, Ann. 104, 184.)

Die Leichtigkeit, mit welcher namentlich die gasförmigen Glieder dieser Kohlenwasserstoffe in die gewöhnlichen Alkohole oder deren Derivate übergeführt werden können, macht sie besonders geeignet, von mineralischen Substanzen zu complicirten organischen Verbindungen aufzusteigen: Elayl z. B. entsteht aus C_2Cl_4 und C_2Cl_6 — die ihrerseits aus Schwefelkohlenstoff erhalten werden —, wenn man ihre Dämpfe mit H gemengt durch ein rothglühendes Rohr leitet; aus einem Gemenge von Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff, die man über rothglühendes Kupfer oder Eisen leitet; aus ameisensaurem Barium bei trockner Destillation u. s. w. Elayl mit Schwefelsäure anhaltend geschüttelt und nach dem Verdünnen mit Wasser destillirt liefert Weingeist, der in Essigsäure und unzählige andere Producte verwandelt werden kann.

Um die gasförmigen Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} von Kohlenwasserstoffen anderer Reihen zu trennen, benutzt man namentlich ihre Eigenschaft mit Chlor und Brom flüssige Verbindungen zu bilden, oder von rauchender Schwefelsäure (oder von englischer Schwefelsäure beim Schütteln) absorbirt zu werden.

Die unter dem Namen Paraffin bekannten Kohlenwasserstoffe sind vielleicht Glieder dieser Reihe.

§. 155. Elayl, Aethylen, ölbildendes Gas, $C_2''H_4$. — Es wurde 1795 von vier holländischen Chemikern, Deiman, Päts van Troostwyk, Bondt und Lauwerenburgh, bei Destillation des Weingeistes und Aethers mit concentrirter Schwefelsäure entdeckt. Bei Destillation vieler organischer Stoffe, Fette, Harze, Steinkohlen, ameisensaurer, essigsaurer, buttersaurer u. s. w. Salze entsteht es zugleich mit anderen Gasen. — Am leichtesten wird das Elayl durch Erhitzen einer Mischung von 1 Th. Weingeist und 4 Th. concentrirter Schwefelsäure und so viel Sand, dass ein dicker Brei entsteht, in einem mit Gasleitungsrohr versehenen Kolben dargestellt; der beigemengte Sand verhindert das Aufschäumen der Masse. Zugleich mit dem Elayl entwickeln sich Kohlensäure, schweflige Säure, Weingeist- und Aetherdampf, zu deren Entfernung man das Gas durch

Natronlauge und dann durch concentrirte Schwefelsäure leitet. Dem zuletzt aus der Mischung von Weingeist und Schwefelsäure sich entwickelnden Elayl ist viel Kohlenoxyd beigemengt, man sammelt daher, um reines Elayl zu bekommen, das zuerst sich entwickelnde Drittel des Gases für sich auf. — Reines Elayl wird beim Erhitzen von 1 Th. absolutem Alkohol mit 4 Th. gepulverter Borsäure und Waschen des Gases mit Wasser gewonnen; die Gasleitungsröhren müssen sehr weit sein, damit sie nicht von Borsäure verstopft werden.

Das Elayl ist ein farbloses, geschmackloses Gas, von schwach ätherischem Geruch. Durch starken Druck kann es bei —110° zu einer wasserhellen Flüssigkeit condensirt werden. Es brennt mit hell leuchtender Flamme und liefert mit Luft oder Sauerstoff ein heftig detonirendes Gemenge. Beim Durchleiten durch ein mit Porzellanstücken gefülltes glühendes Rohr wird es in Kohle und Sumpfgas zersetzt. — Wasser absorbirt bei 0° 0,2563, bei 10° 0,1873, bei 20° 0,1488; Alkohol (von 0,792 spec. Gew. bei 20°) absorbirt bei 0° 3,5950, bei 10° 3,0859, bei 20° 2,7131 Vol. Elayl; von Aether und Terpentinöl wird es annähernd in demselben Verhältniss absorbirt und kann aus allen diesen Lösungen durch Erhitzen wieder ausgetrieben werden. Von Kupferchlorür wird es aufgenommen. Rauchende Schwefelsäure absorbirt es rasch und bildet Isäthionsäure, englische Schwefelsäure dagegen nur langsam; hat man mit dieser ungefähr 20 Mal geschüttelt, so ist nur wenig, aber nachdem man 2000 bis 3000 Mal geschüttelt hat, eine grosse Menge absorbirt und geht nach dem Verdünnen mit Wasser bei der Destillation als Weingeist über. — Bei langdauerndem Erhitzen mit Bromwasserstoff entsteht wahrscheinlich Bromäthyl.

Das Elayl vereinigt sich direct mit Cl_2 oder Br_2 zu Flüssigkeiten, Elaylchlorür, $C_2H_4Cl_2$, und Elaylbromür, $C_2H_4Br_2$ (das in einer Kältemischung zu farblosen Krystallen erstarrt); mit Jod bildet es in der Wärme oder im Sonnenlichte eine krystallinische Verbindung, Elayljodür, $C_2H_4J_2$. Ein Gemenge von 1 Vol. Elayl mit 2 Vol. Chlor verbrennt bei Berührung mit einem flammenden Körper (oder unächtem Blattgold) mit dunkelrother Flamme, wobei sich Salzsäure bildet und der Kohlenstoff als Russ abgeschieden wird.

Propylen, $C_3''H_6$. — Reynolds entdeckte diesen Kohlenwasserstoff 1851 (Ann. 71, 114), als er die Dämpfe des Fuselöls durch ein rothglühendes Rohr leitete; Hofmann erhielt ihn zu derselben Zeit bei gleicher Behandlung der Valeriansäure. Gemengt mit homologen Kohlenwasserstoffen tritt er bei trockner Destillation sehr vieler Salze auf. Oelsäure (10 Th.) mit gelöschtem Kalk (3 Th.) und Natronkalk (3 Th.) destillirt, giebt ein Gemenge der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}, das besonders reich an Propylen ist. Zucker verhält sich bei der Destillation mit einem gleichen Gewicht Natronkalk ähnlich. Essigsaures Kalium und oxalsaures Calcium in äquivalenten Gewichtsmengen gemischt und destillirt liefern Propylen. (Dusart, Ann. 97, 127.)

Beim Erhitzen des Glycerins mit Jodphosphor tritt Propylen neben Jodallyl (C_3H_5J) auf und dieses zersetzt sich beim Erwärmen mit Quecksilber und rauchender Salzsäure unter Entwickelung von Propylen. — Man destillirt 50 Gr. Jodphosphor (PJ_2, aus 1 Th. P und 8 Th.

J dargestellt) mit 50 Gr. Glycerin und erwärmt die 30 Gr. $Є_3H_5J$, die sich dabei gebildet haben, in einem kleinen Kolben mit 150 Gr. Quecksilber und 50 Gr. rauchender Salzsäure; man gewinnt 3 Liter Propylen. (Berthelot und de Luca, Ann. 92, 306.)

Das reine Propylen riecht etwas phosphorartig, dem gereinigten Elayl ähnlich, schmeckt süsslich, wird bei —40° nicht condensirt, aber unter einem Druck, welcher zwischen dem zur Condensation des Ammoniaks und der Kohlensäure nothwendigen zu liegen scheint; Wasser absorbirt $^1/_{10}$ bis $^1/_6$, absoluter Alkohol das 12- bis 13fache, Eisessig das 5fache des Volumens an Propylen. Kupferchlorür absorbirt es nicht so bedeutend wie das Elaylgas. Rauchende Schwefelsäure verschluckt es schnell, englische Schwefelsäure schon nach 15- bis 20maligem Schütteln (Elayl muss 2000 bis 3000 Mal mit der Säure geschüttelt werden). Mit den drei Säuren HCl, HBr, HJ vereinigt es sich nach 100stündigem Erhitzen auf 100°.

Das Propylen vereinigt sich direct mit Cl_2, Br_2 und J_2 zu Flüssigkeiten $Є_3H_6Cl_2$, $Є_3H_6Br_2$ und $Є_3H_6J_2$ ($Є_2H_4J_2$ ist fest).

Butylen, $Є_4''H_8$. — Dieser noch wenig untersuchte Kohlenwasserstoff ist zuerst 1825 von Faraday aus dem Oelgas zugleich mit Benzol durch einen Druck von 30 Atmosphären abgeschieden. Er tritt bei der Elektrolyse des valeriansauren Kaliums, bei Zersetzung des Butylalkohols mit Chlorzink oder Schwefelsäure, bei der trocknen Destillation vieler Salze u. s. w. auf. Das Butylen ist zwischen —18° und 0° eine wasserhelle Flüssigkeit. Es wird von Wasser kaum, von Alkohol reichlich absorbirt und vereinigt sich mit Schwefelsäure, wobei wahrscheinlich Butylschwefelsäure entsteht.

Amylen, $Є_5''H_{10}$. — Es wurde 1844 zuerst von Balard durch Destillation des Amylalkohols mit Chlorzink erhalten. Es ist eine wasserhelle, ätherisch riechende, leicht bewegliche Flüssigkeit. Rauchende Schwefelsäure absorbirt das Amylen; anhaltend mit Chlorwasserstoffsäure oder Bromwasserstoffsäure erhitzt, bilden sich Chlor- und Bromamyl. Chlor und Brom vereinigen sich direct damit.

Caprolen, $Є_6''H_{12}$, und Nonylen, $Є_9''H_{18}$, wurden 1836 von Fremy aus den Destillationsproducten der Hydroleinsäure und Metaölsäure abgeschieden. — Ersteres ist eine penetrant riechende Flüssigkeit, die sich schon mit Chlor in der Kälte vereinigt.

Oenanthylen, $Є_7H_{14}$. (Limpricht 1857. Ann. 103, 85.) — Oenanthylenchlorür — aus Oenanthol mit Phosphorchlorid dargestellt — wird mit Natrium erwärmt und die vom Chlornatrium abdestillirte Flüssigkeit mehrere Mal über Natrium rectificirt. Lauchartig riechende, wasserhelle Flüssigkeit, leichter als Wasser.

Caprylen, $Є_8H_{16}$. (Bouis, Ann. 92, 396.) — Caprylalkohol wird mit Schwefelsäure oder Chlorzink destillirt. Es ist eine farblose, ziemlich stark riechende Flüssigkeit.

Mit concentrirter Schwefelsäure mischt es sich unter Wärmeentwickelung und nach einiger Zeit scheidet sich ein modificirter Kohlenwasserstoff an der Oberfläche ab, während kaum etwas Organisches in der Lösung bleibt. Chlorwasserstoffgas wird rasch vom Caprylen absorbirt (sogleich das 7- bis 8fache Vol.), die Verbindung $C_8H_{17}Cl$ (oder $C_8H_{17}Br$) entsteht jedoch erst bei anhaltendem Erhitzen damit auf 100⁰.

Ceten, $C_{16}H_{32}$. — Dumas und Peligot erhielten es 1836 bei Destillation des Cetylalkohols mit Phosphorsäureanhydrid; es bildet sich auch bei Destillation des Wallraths. Farbloses Oel. — Mit HCl und HBr erhitzt entstehen $C_{16}H_{33}Cl$ und $C_{16}H_{33}Br$.

Ceroten, $C_{27}H_{54}$. (Brodie 1848. Ann. 67, 210.) — Entsteht bei der Destillation des chinesischen Wachses. Zwischen 57⁰ bis 58⁰ schmelzende krystallinische Substanz, die durch wiederholte Destillationen in flüssige Kohlenwasserstoffe zerlegt wird.

Melen, $C_{30}H_{60}$. (Ettling. Brodie 1849. Ann. 71, 156.) — Es ist in den Destillationsproducten des Bienenwachses enthalten und stellt weisse, geruchlose Schuppen dar, die nicht in kaltem absolutem Alkohol, leicht bei Kochhitze und auch in Aether, den fetten und flüchtigen Oelen löslich sind. Sie schmelzen bei 62⁰.

§. 156. Paraffin. — Es wurde zuerst von Reichenbach unter den Destillationsproducten des Holzes und der Steinkohlen aufgefunden, später hat man es aus den Destillationsproducten des bituminösen Schiefers und Torfs gewonnen und benutzt es zur Fabrikation von Kerzen. Paraffinartige Substanzen finden sich in der Erde und sind Erdwachs genannt. Alle diese Substanzen sind Gemenge und lassen sich durch Krystallisationen aus Weingeist in Producte mit verschiedenen Schmelzpunkten zerlegen. Das Paraffin ist weiss, gleicht dem Wachse, schmilzt zwischen 33⁰ (Erdwachs aus bituminösem Schiefer von Autun) und 63⁰ (Erdwachs aus der Moldau), zersetzt sich bei der Destillation, löst sich in heissem Weingeist und wird durch anhaltendes Kochen mit concentrirter Salpetersäure in Buttersäure, Valeriansäure und Bernsteinsäure zerlegt. Chlor ist bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einwirkung; in geschmolzenem Paraffin substituirt es Wasserstoff.

Zweibasische Säuren, $\left.\begin{matrix}C_nH_{2n-2}\Theta\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$.

§. 157. Die empirischen Formeln der hierher gehörenden Säuren sind:

$CH_2\Theta_3$,	$C_2H_4\Theta_3$,	$C_3H_6\Theta_3$,	$C_4H_8\Theta_3$,	$C_6H_{12}\Theta_3$.
Kohlensäure.	Glycolsäure.	Milchsäure.	Butlactinsäure.	Leucinsäure.

Die meisten Bildungen und Zersetzungen dieser Säuren lassen sich aus folgender Gruppirung ihrer Elemente ableiten:

$$\begin{array}{ccccccc}
\left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\}\Theta \atop \left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\}\Theta\ , &
\begin{array}{r}H\}\Theta\\ \overset{\prime\prime}{\text{Є}\Theta}\\ H\}\Theta\end{array}\ ; &
\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\}\\ \left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\}\Theta\\ \left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\}\Theta\end{array}, &
\begin{array}{r}H\}\\ \left.\begin{array}{l}\overset{\prime\prime}{\text{Є}\Theta}\\ \overset{\prime\prime}{\text{Є}H_2}\end{array}\right\}\Theta\\ H\}\Theta\end{array}, &
\begin{array}{r}H\}\\ \left.\begin{array}{l}\overset{\prime\prime}{\text{Є}\Theta}\\ \text{Є}_2\overset{\prime\prime}{H_4}\end{array}\right\}\Theta\\ H\}\Theta\end{array}, &
\begin{array}{r}H\}\\ \left.\begin{array}{l}\overset{\prime\prime}{\text{Є}\Theta}\\ \text{Є}_3\overset{\prime\prime}{H_6}\end{array}\right\}\Theta\\ H\}\Theta\end{array}, &
\begin{array}{r}H\}\\ \left.\begin{array}{l}\overset{\prime\prime}{\text{Є}\Theta}\\ \text{Є}_5\overset{\prime\prime}{H_{10}}\end{array}\right\}\Theta.\\ H\}\Theta\end{array}
\end{array}$$

Typus.	Kohlen-säure.	Typus.	Glycol-säure.	Milch-säure.	Butlactin-säure.	Leucin-säure.

In diesen Säuren ist die veränderliche Atomgruppe das Radical des Glycolalkohols, in dem untersten Gliede ($n = 1$), der Kohlensäure, verschwindet dieses Alkoholradical vollständig; die Kohlensäure weicht auch in ihren Eigenschaften mehr von den übrigen Säuren ab, als es sonst bei homologen Verbindungen der Fall zu sein pflegt, und soll bei den folgenden Betrachtungen zunächst unberücksichtigt bleiben.

Die Säuren $\text{Є}_n H_{2n} \Theta_3$ entstehen durch Oxydation aus den zweisäurigen Glycolalkoholen (Wurtz 1857. Ann. 103, 366):

$$\left.\begin{array}{l}\text{Є}_3H_6\\ \quad H_2\end{array}\right\}\Theta_2 + 2\,\Theta = \begin{array}{r}H\}\\ \left.\begin{array}{l}\overset{\prime\prime}{\text{Є}\Theta}\\ \text{Є}_2\overset{\prime\prime}{H_4}\end{array}\right\}\Theta\\ H\}\Theta\end{array} + H_2\Theta.$$

Propylglycol-alkohol. Milch-säure.

Diese Gleichung besitzt grosse Aehnlichkeit mit der, welche die Bildung der fetten Säuren aus den fetten Alkoholen ausdrückt:

$$\left.\begin{array}{l}\text{Є}_2H_5\\ \quad H\end{array}\right\}\Theta + 2\,\Theta = \left.\begin{array}{l}\overset{\prime}{\text{Є}H_3}\\ \overset{\prime\prime}{\text{Є}\Theta}\\ H\end{array}\right\}\Theta + H_2\Theta;$$

Weingeist. Essigsäure.

in beiden Fällen entsteht also das sauerstoffhaltige Radical Carbonyl, welches bei Bildung der Essigsäure mit Methyl, bei Bildung der Milchsäure mit Aethyliden verbunden bleibt. Die Milchsäure und homologen Säuren stehen jedoch zu den Glycolalkoholen nicht in demselben Verhältniss, wie die fetten Säuren zu den fetten Alkoholen, sondern die den fetten Säuren ($\text{Є}_n H_{2n} \Theta_2$) entsprechenden Verbindungen sind Oxalsäure und die homologen Säuren. — Aus den Glycolalkoholen lassen sich durch weitergehende Oxydation wahrscheinlich auch die Säuren $\text{Є}_n H_{2n-4} \Theta_4$ — Oxalsäure, Bernsteinsäure u. s. w. — darstellen, bis jetzt ist aber nur das unterste Glied dieser Reihe, die Oxalsäure, gewonnen; bei Anwendung von Salpetersäure als Oxydationsmittel geht die Oxydation in anderer Richtung vor sich, statt aus der Milchsäure die Malonsäure zu bilden:

$$\begin{array}{r}H\}\\ \left.\begin{array}{l}\overset{\prime\prime}{\text{Є}\Theta}\\ \text{Є}_2\overset{\prime\prime}{H_4}\end{array}\right\}\Theta\\ H\}\Theta\end{array} + 2\,\Theta = \begin{array}{r}H\}\\ \left.\begin{array}{l}\text{Є}_2\Theta_2\\ \text{Є}H\end{array}\right\}\Theta\\ H\}\Theta\end{array} + H_2\Theta,$$

Milchsäure. Malonsäure.

entsteht daraus Glycolsäure:

$$\begin{array}{r}H\}\\ \left.\begin{array}{r}CO\\C_2H_4\end{array}\right\}O\\ H\}O\end{array} + 3O = \begin{array}{r}H\}\\ \left.\begin{array}{r}CO\\CH_2\end{array}\right\}O\\ H\}O\end{array} + H_2O + CO_2.$$

Milchsäure. Glycolsäure.

Vielleicht verwirklichen andere Oxydationsmittel die erste Gleichung.

Die Formeln der mit Milchsäure homologen Säuren lassen sich in Ameisensäure und einen Aldehyd $C_n H_{2n} O$ zerlegen:

$$\underset{\text{Milch-säure.}}{C_3H_6O_3} = \underset{\text{Acet-aldehyd.}}{C_2H_4O} + \underset{\text{Ameisen-säure.}}{CH_2O_2};$$

und in der That findet man unter den Zersetzungsproducten der Milchsäure z. B. bei trockner Destillation auch diesen Aldehyd. Umgekehrt kann man auch von den Aldehyden zu den Milchsäuren gelangen, wenn auch nur auf Umwegen*): Die Aldehydammoniake liefern beim Erwärmen mit Blausäure und Salzsäure die Glycolaminsäure und diese bei Behandlung mit salpetriger Säure die Milchsäuren. (§. 139.)

Die Milchsäuren entstehen aus den fetten Alkoholen, unter den Oxydationsproducten des Weingeists mit Salpetersäure ist Glycolsäure nachgewiesen. (Debus, Ann. 100, 1; 102, 20.) — Die Chlorsubstitute der fetten Säuren — Chloressigsäure, Chlorpropionsäure — bilden beim Kochen mit Alkalien die Säuren $C_n H_{2n} O_3$ (§. 144):

$$\begin{array}{r}\left.\begin{array}{r}CH_2Cl\\CO\end{array}\right\}\\ K\}O\end{array} + H_2O = \begin{array}{r}H\}\\ \left.\begin{array}{r}CO\\CH_2\end{array}\right\}O\\ H\}O\end{array} + KCl.$$

Chloressigsaures Kalium. Glycolsäure.

(Kekulé, Ann. 105, 286. Perkin und Duppa, Ann. 108, 113. Ulrich, Ann. 109, 268.)

Andere Bildungsweisen der Säuren $C_n H_{2n} O_3$ — Glycolsäure aus Weinsäure, Milchsäure aus Zucker — werden später bei der betreffenden Säure erwähnt werden.

Die Milchsäuren sind krystallisirbar (Glycolsäure) oder syrupartig, lösen sich leicht in Wasser und Weingeist und auch in Aether. In höherer Temperatur geben sie Wasser ab. Gewöhnliche Milchsäure zerlegt sich zuerst nach folgender Gleichung:

$$2\,C_3H_6O_3 = C_6H_{10}O_5 + H_2O;$$

und bei der Destillation in Kohlenoxyd, Aldehyd, Wasser und ein Anhydrid (Lactid):

---

*) Die Mandelsäure entspricht in der Gruppe der aromatischen Säuren der Milchsäure, sie bildet sich aus einem Aldehyd, Bittermandelöl, und Ameisensäure im Entstehungsmoment:

$$\underset{\text{Bitter-mandelöl.}}{C_7H_6O} + \underset{\text{Blau-säure.}}{CHN} + 2H_2O = \underset{\text{Mandel-säure.}}{C_8H_8O_3} + NH_3.$$

$$\left.\begin{matrix}\left.H\right\}\\ CO\\ C_2H_4\end{matrix}\right\}O \atop \left.H\right\}O \;=\; H_2O + \left.\begin{matrix}C''O\\ C_2H_4\end{matrix}\right\}O; \qquad \left.\begin{matrix}\left.H\right\}\\ CO\\ C_2H_4\end{matrix}\right\}O \atop \left.H\right\}O \;=\; CO + C_2H_4O + H_2O.$$

Lactid. Aldehyd.

Salze der Milchsäuren, in welchen 2 H durch Metalle ersetzt sind, kennt man kaum; dagegen bemerkt man an ihnen eine stark ausgesprochene Neigung sich mit noch einem Molecül der freien Säure und unter einander zu Doppelsalzen zu vereinigen, so dass zahlreiche Salze von folgenden Formeln bekannt sind:

$C_3H_5CaO_3,\ C_3H_6O_3$ und $C_3H_5CaO_3, C_3H_5NaO_3$.
Saures milchsaures Calcium. Milchsaures Calcium-Natrium.

Dieses war Veranlassung früher das Molecül der Milchsäure doppelt so gross zu nehmen, z. B. die gewöhnliche Milchsäure $C_6H_{12}O_6$ zu schreiben.

Aber die Aether der Milchsäure zeugen für die Formeln:

$$\left.\begin{matrix}\left.H\right\}\\ C''O\\ C''_2H_4\end{matrix}\right\}O \atop \left.C_2H_5\right\}O \quad \text{und} \quad \left.\begin{matrix}\left.C_2H_5\right\}\\ C''O\\ C_2H_4\end{matrix}\right\}O \atop \left.C_2H_5\right\}O,$$

da eine Condensation des Dampfes auf 2 Vol. bei ihnen beobachtet ist, und gestatten daher keine Verdoppelung der Formeln $C_3H_6O_3$ u. s. w. (Strecker, Ann. 91, 355. Wurtz, Repert. de Chim. 9, 33.) — Mit den Formeln $C_nH_{2n}O_3$ stimmen auch die Chlorüre: $\left.\begin{matrix}C_3H_4O\\ Cl_2\end{matrix}\right\}$, bei der
Milchsäurechlorür.
Destillation des milchsauren Calciums mit Phosphorchlorid entstehend (Wurtz, Ann. 107, 194), und $\left.\begin{matrix}\left.H\right\}O\\ C_3H_4O\\ \left.Cl\right\}\end{matrix}\right.$, das aus dem Chlorür durch
Milchsäure-oxychlorid.
Einwirkung des Wassers sich bildet (Ulrich, Ann. 109, 268) und identisch mit Chlorpropionsäure ist.

Von den Amiden der Milchsäure endlich ist nur das bekannt, welches sich von dem Ammoniaksalz durch einen Mindergehalt von H_2O unterscheidet; es könnte nach der Gleichung

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\ CO\end{matrix}\right\}O\\ C_2H_4\\ NH_4\end{matrix}\right\}O \;-\; H_2O \;=\; \begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\ CO\end{matrix}\right\}O\\ \left.\begin{matrix}C_2H_4\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N\end{matrix}$$

entstehen, ist aber nur aus dem Anhydride oder Aether durch Einwirkung des Ammoniaks erhalten; von den isomerischen Glycolaminsäuren oder Alaninen unterscheiden sich diese Amide wesentlich dadurch, dass sie beim Kochen mit den Alkalien in die Milchsäure und Ammoniak zerfallen.

§. 158. Glycolsäure, $\left.\begin{array}{r}\mathrm{H}\\ \mathrm{C}\Theta\\ \mathrm{CH_2}\\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\begin{array}{l}\Theta\\ \\ \Theta\end{array}$. — Von Strecker und Socoloff 1851 entdeckt. (Ann. 80, 34.) Sie erhielten dieselbe aus der Benzoglycolsäure ($\mathrm{C_9H_8}\Theta_4$) beim Kochen mit verdünnten Säuren und aus Glycocoll durch Einwirkung der salpetrigen Säure. — Benzoglycolsäure wird mehrere Stunden mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, die Lösung verdunstet, nach dem Erkalten von ausgeschiedener Benzoesäure abfiltrirt, das Filtrat mit kohlensaurem Barium neutralisirt, wieder filtrirt und zur Syrupsconsistenz verdampft; bei längerem Stehen setzen sich Krystalle von glycolsaurem Barium ab, die man mit der nöthigen Menge verdünnter Schwefelsäure zersetzt und die Lösung der Glycolsäure zuletzt wieder verdunstet. — In die wässrige Lösung des Glycocolls leitet man salpetrige Säure, schüttelt mit Aether und verdunstet den abgehobenen Aether, der Glycolsäure hinterlässt. — Chloressigsaures Kalium wird mehrere Stunden mit Wasser gekocht, die Lösung zur Trockne verdampft und dem Rückstande mit Aetherweingeist die Glycolsäure entzogen. (Kekulé, Ann. 105, 288.) — Glycolalkohol mit dem vierfachen Gewicht Salpetersäure von 1,33 spec. Gew. bei gewöhnlicher Temperatur über Kalk verdunstet, hinterlässt Glycolsäure. (Wurtz, Ann. 103, 366.) — Ueber Darstellung aus Weingeist mit Salpetersäure vergl. Glyoxylsäure. — Nitroweinsäure liefert bei freiwilliger Verdunstung ihrer wässrigen Lösung Tartronsäure, $\mathrm{C_3H_4}\Theta_5$, die beim Erhitzen auf 180° in Glycolid, Kohlensäure und Wasser zerfällt; das Glycolid geht beim Kochen mit Kali oder sehr langdauernder Einwirkung des heissen Wassers in Glycolsäure über. (Dessaignes, Ann. 89, 339.)

Die Glycolsäure, wenn sie nicht vollkommen rein ist, bleibt beim Abdampfen ihrer Lösung häufig als Syrup, bildet jedoch sehr zerfliessliche Krystalle, wenn sie aus dem Silbersalz abgeschieden wurde; sie löst sich leicht in Weingeist und Aether, schmeckt sauer, giebt mit essigsaurem Blei und Ammoniak vermischt einen flockigen Niederschlag, wird aber von den übrigen Metallsalzen nicht gefällt. Von Salpetersäure wird sie in Oxalsäure verwandelt.

Glycolsaures Calcium, $\mathrm{C_2H_3Ca}\Theta_3$, das Salz wird durch Kochen der Säure mit Kalkmilch und Fällen des überschüssigen Kalks mit Kohlensäure, beim Erkalten des heissen nur einigermassen concentrirten Filtrats in sternförmig vereinigten Nadeln gewonnen; diese enthalten Krystallwasser, welches bei 100° entweicht; das trockne Salz bläht sich beim Erhitzen stark auf; es löst sich wenig in kaltem Wasser, nicht in Weingeist. — Glycolsaures Silber, $2(\mathrm{C_2H_3Ag}\Theta_3) + \mathrm{H_2}\Theta$. Es setzt sich in Krystallflittern oder auch grösseren glänzenden Krystallen beim Erkalten einer heissen mit salpetersaurem Silber vermischten Lösung eines glycolsauren Salzes ab; das Krystallwasser entweicht bei 100°. Das Salz löst sich nicht in Weingeist, wenig in kaltem Wasser und unter Reduction von Silber in heissem Wasser.

Glycolchlorür (Chlorür der Chloressigsäure), $\left.\begin{array}{r}\mathrm{Cl}\\ \mathrm{CH_2}\\ \mathrm{C}\Theta\\ \mathrm{Cl}\end{array}\right\}$. — Es entsteht bei Einwirkung des trocknen Chlors auf Acetylchlorür im Sonnenlichte und ist eine farblose, reizend riechende Flüssigkeit, die

bei etwa 105° siedet und deren spec. Gew. bei 0° 1,495 ist; von Wasser, Alkohol und Ammoniak wird sie leicht in Chloressigsäure, Chloressigsäureäther und Chloracetamid zersetzt. (Wurtz, Ann. 102, 95.)

Glycolsäureanhydrid oder Glycolid, $\mathrm{C_2 H_2 O_2}$, wird ohne Zweifel in höherer Temperatur aus der Glycolsäure sich bilden; bisher ist es nur durch Erhitzen der Tartronsäure auf 180° gewonnen und bleibt dann als harzige Masse zurück, die nach einigen Tagen brüchig wird und nach dem Zerreiben, Auswaschen mit heissem Wasser und Trocknen im Vacuum ein weisses, fast geschmackloses, in kaltem Wasser unlösliches Pulver darstellt; es geht bei anhaltendem Kochen mit Wasser oder beim Erwärmen mit Alkalien in Glycolsäure über. — Das Glycolid verwandelt sich beim Auflösen in erwärmtem Ammoniak in Glycolamid, $\mathrm{C_2 H_5 N O_2}$; auch bei mehrstündigem Erhitzen des tartronsauren Ammoniums auf 150° entsteht es und bildet farblose Krystalle, die leicht in Wasser, wenig in Weingeist löslich sind und beim Kochen mit Kali unter Ammoniakentwickelung glycolsaures Kalium bilden. (Die in der Mutterlauge von der Bereitung des Knallquecksilbers von Cloez (Ann. 84, 282) gefundene Homolactinsäure scheint Glycolsäure zu sein.)

Milchsäure, $\left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{CO}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} \quad \left.\begin{matrix}\mathrm{C_2 H_4}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}$. — Sie wurde schon im vorigen Jahrhundert von Scheele in der sauer gewordenen Milch entdeckt, von Berzelius 1807 in mehreren Thierstoffen und später von verschiedenen Chemikern in sauer gewordenen Pflanzensäften nachgewiesen. Die künstliche Darstellung der Milchsäure aus dem Alanin — wobei man wie bei Darstellung der Glycolsäure aus Glycocoll verfährt — wurde von Strecker (Ann. 75, 42), die aus dem Propylglycolalkohol durch den Sauerstoff der Luft bei Gegenwart von Platinschwarz von Wurtz (Ann. 105, 205) entdeckt. — Die vortheilhafteste Methode die Milchsäure zu bereiten besteht in Gährung des Zuckers; die wässrige Lösung des Zuckers muss bei einer Temperatur von 20° bis 40° sich in Berührung mit einem Ferment — in Zersetzung begriffenen Proteinstoffen, z. B. altem Käse — befinden. Löst man in Milch noch mehr Milchzucker auf und lässt bei Sonnenwärme stehen, so verwandelt sich ein Theil des Zuckers in Milchsäure; sobald aber eine gewisse Menge Milchsäure gebildet ist, hört die Milchsäuregährung auf und es gelingt nur dann allen Zucker in Milchsäure überzuführen, wenn diese von Zeit zu Zeit mit Soda abgestumpft wird. (Butron und Fremy.) Ein sehr ergiebiges Verfahren hat Bensch (Ann. 61, 174) beschrieben: 3 Kilogr. Rohrzucker und 15 Gr. Weinsäure werden in 13 Kilogr. siedendem Wasser gelöst, einige Tage bei Seite gestellt und darauf mit einer Mischung von 100 Gr. altem Käse in 4 Kilogr. saurer Milch vertheilt und 1,5 Kilogr. Schlemmkreide vermischt; man lässt die Masse etwa 8 Tage unter häufigem Umschütteln an einem 30° bis 35° warmen Orte stehen, kocht den entstandenen Brei von milchsaurem Calcium mit 10 Kilogr. Wasser und 15 Gr. Kalk, colirt, dampft das Filtrat zur Syrupsconsistenz ein und presst das nach vier Tagen abgeschiedene milchsaure Calcium aus, das noch einige Mal mit kaltem Wasser angerührt und ausgepresst wird. Es wird in seinem doppel-

ten Gewicht kochendem Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure vermischt (auf 1 Kilogr. des abgepressten Salzes 230 Gr. concentrirte Schwefelsäure), die noch heisse Flüssigkeit colirt, $^1/_4$ Stunde mit kohlensaurem Zink gekocht (auf 1 Kilogr. verbrauchter Schwefelsäure $1^3/_8$ Kilogr. kohlensaures Zink), wieder filtrirt und das mit der Zeit herauskrystallisirende milchsaure Zink mit kaltem Wasser gewaschen. Das milchsaure Zink wird zuletzt in heisser wässriger Lösung mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die vom Schwefelzink filtrirte Flüssigkeit im Wasserbade zur Syrupsconsistenz abgedampft.

Die im Vacuum verdunstete Milchsäure ist ein farbloser, geruchloser Syrup, von 1,315 spec. Gew. bei $20^0,5$, löst sich in jedem Verhältniss in Wasser und Weingeist, wenig in Aether, wird bei -24^0 nicht fest und destillirt am eingetauchten Platindraht bei 200^0. (Pelouze.) Die Milchsäure verliert bei 130^0 langsam Wasser und geht in eine Verbindung $C_6H_{10}O_5$ über, die sich bis 250^0 nicht verändert, aber über dieser Temperatur Kohlenoxyd und Kohlensäure entwickelt und ein aus Wasser, Aldehyd, Lactid (und Citraconsäure) bestehendes Destillat übergehen lässt. Die Milchsäure entwickelt mit Schwefelsäure Kohlenoxyd, liefert bei Destillation mit Braunstein und Salzsäure Chloral und wird beim Kochen mit Salpetersäure in Oxalsäure verwandelt. (Vielleicht bildet sich hierbei als Zwischenproduct Glycolsäure.)

Milchsäure und Benzoesäure vereinigen sich beim Erhitzen auf 200^0 unter Wasserabgabe zu einer der Benzoglycolsäure homologen Säure (Socoloff und Strecker, Ann. 80, 42):

$$\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\H\end{matrix}\right\}O + \begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\CO\end{matrix}\right\}O\\\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix} = \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\CO\\C_2H_4\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\O\end{matrix} + H_2O.$$

Benzoesäure. Benzoemilchsäure.

Milchsaures Calcium mit Wasser und Käse einer Temperatur von 36^0 ausgesetzt, geht in buttersaures Calcium über.

Alle Salze der Milchsäure sind löslich in Wasser und werden bei 150^0 bis 170^0 nicht zersetzt; sehr häufig vereinigen sich zwei Salze zu einem Doppelsalze, oder ein neutrales Salz mit noch einem Molecül Milchsäure zu einem sauren Salze. Die milchsauren Salze sind hauptsächlich untersucht von Engelhardt und Maddrell (Ann. 63, 83) und Strecker (Ann. 91, 352).

Milchsaures Calcium, $2(C_3H_5CaO_3) + 5H_2O$. — Warzig vereinigte Nadeln, die in heissem Wasser und Alkohol in jedem Verhältniss und in 9,5 Th. kaltem Wasser löslich sind. — Mit Milchsäure vereinigen sie sich zu einer wawellitähnlichen, leicht löslichen Krystallmasse: $C_3H_5CaO_3, C_3H_6O_3 + H_2O$. Verdampft man die Lösungen gleicher Molecüle des Calcium- und Kaliumsalzes im Wasserbade, so bleibt eine körnige Krystallmasse, $C_3H_5CaO_3, C_3H_5KO_3$, die sich langsam in kaltem Wasser löst und beim Erkalten der heissen Lösung Krystalle von milchsaurem Calcium absetzt. — Milchsaures Magnesium, $2(C_3H_5MgO_3) + 3H_2O$, bildet kleine Prismen, die sich in 30 Th. Wasser lösen. — Milchsaures Zink, $2(C_3H_5ZnO_3) + 3H_2O$, besteht aus glänzenden Nadeln oder Krusten, und löst sich in 6 Th. kochendem, in 58 Th. kaltem Wasser, verliert bei 100^0 schnell das Krystallwasser und verträgt 210^0 ohne Zersetzung. — Milchsaures Kupfer, $C_3H_5CuO_3 + H_2O$. — Grosse, glänzende, blaue Krystalle, in 6 Th. kaltem, und 2,2 Th. heissem Wasser löslich; sie verlieren

bei 100° das Krystallwasser und zersetzen sich zwischen 200° und 210°. — Milchsaures Zinn, $\text{Є}_3H_4Sn_2\Theta_3$. (Brüning, Ann. 104, 192.) — Es entsteht durch Vermischen einer Lösung von milchsaurem Natrium mit Zinnchlorür und ist das einzige Salz, in welchem nachgewiesen ist, dass für 2 At. H 2 At. des Metalls eingetreten sind.

Saurer Milchsäure-Aethyläther, $\text{Є}_3H_5(\text{Є}_2H_5)\Theta_3$. — 1 Th. milchsaures Kalium-Calcium wird mit 1,4 Th. äthylschwefelsaurem Kalium gemengt und in einer Retorte im Oelbade auf 180° erhitzt; das Destillat löst geschmolzenes Chlorcalcium in Menge, damit eine krystallisirende Verbindung eingehend ($CaCl, 4\text{Є}_5H_{10}\Theta_3$), die beim Erwärmen in einer Retorte reinen Milchsäureäther liefert. Er ist eine farblose, schwach riechende Flüssigkeit, von 1,08 spec. Gew., zwischen 150° und 160° siedend, in Wasser, Weingeist und Aether in allen Verhältnissen löslich und von Wasser sehr rasch zersetzt werdend. Mit weingeistigem Ammoniak verdunstet, liefert er Lactamid. (Strecker, Ann. 91, 355.) — Neutraler Milchsäure-Aethyläther, $\text{Є}_3H_4(\text{Є}_2H_5)_2\Theta_3$, bildet sich bei Einwirkung des Chlormilchsäureäthers (Chlorpropionsäureäthers, §. 127) auf Natriumalkoholat:

$$\left.\begin{matrix}\text{Є}_3H_4\Theta\\ \text{Є}_2H_5\\ Cl\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}\text{Є}_2H_5\\ Na\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}\text{Є}_3H_4\Theta\\ (\text{Є}_2H_5)_2\end{matrix}\right\}\Theta_3 + NaCl.$$

Angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit, die bei 156°,5 siedet, bei 0° das spec. Gew. 0,9203 besitzt, sich nicht in Wasser löst, mit Ammoniak Lactaminsäure-Aethyläther, $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\text{Є}_2H_5\\ \text{Є}_2H_4\end{matrix}\right\}\Theta\\ \text{Є}\Theta\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N$, bildet.

Buttermilchsäureäther, $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\text{Є}_2H_4\\ \text{Є}\Theta\end{matrix}\right\}\Theta\\ \text{Є}_4H_7\Theta\\ \text{Є}_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$, entsteht bei Einwirkung von Chlormilchsäureäther auf buttersaures Kalium und ist eine bei 210° siedende, neutrale Flüssigkeit von 1,024 spec. Gew. bei 0°, die sich nicht in Wasser löst. (Wurtz, Repert. de Chim. 9, 39.)

Die Milchsäure in der Fleischflüssigkeit, welche von Liebig (Ann. 62, 326) zuerst rein dargestellt wurde, weicht in der Zusammensetzung und den Eigenschaften einiger ihrer Salze von der durch Gährung gewonnenen Milchsäure ab. — Man gewinnt die Fleischmilchsäure, wenn man die Mutterlauge der Fleischflüssigkeit, woraus das Kreatin krystallisirt ist, mit Weingeist schüttelt und die weingeistige Lösung zum Syrup verdunstet; dieser erstarrt nach einiger Zeit zu einer Krystallmasse, die man mit verdünnter Schwefelsäure, dann mit Weingeist vermischt, die vom Niederschlage getrennte Flüssigkeit mit Aether schüttelt, die ätherische Lösung verdunstet und den Rückstand nochmals mit Aether und wenig Weingeist behandelt; diese ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten die Fleischmilchsäure. — Engelhardt (Ann. 65, 359) führt folgende Salze der Fleischmilchsäure an, die von dem entsprechenden der durch Gährung gewonnenen Milchsäure Verschiedenheit zeigen: Fleischmilchsaures Calcium krystallisirt aus Wasser mit 4, aus Weingeist mit $5H_2\Theta$, $(2\text{Є}_3H_5Ca\Theta_3 + 4H_2\Theta$

oder $5H_2O$), und erfordert 12,4 Th. kaltes Wasser zur Lösung. — Das Magnesiumsalz enthält $2H_2O$ und ist leichter in Wasser und Weingeist löslich, als das Salz der gewöhnlichen Milchsäure. — Das Zinksalz enthält $1H_2O$, verliert dasselbe langsam bei 100°, zersetzt sich schon zwischen 100° und 150°, löst sich in 2,8 Th. kochendem, 5,7 Th. kaltem Wasser, in 2,2 Th. kaltem und ebenso viel heissem Weingeist. — Das Kupfersalz, $4(C_3H_5CuO_3) + 3H_2O$, besteht aus kleinen blauen Warzen, die bei 100° das Krystallwasser verlieren, sich schon bei 140° zersetzen, in 1,9 Th. kaltem und 1,2 Th. kochendem Wasser löslich sind. — Die Ueberführung der Fleischmilchsäure in gewöhnliche Milchsäure kann durch Erhitzen der erstern auf 130° bis 140° und Lösen des Rückstandes (Anhydrids) in Wasser bewirkt werden; die wässrige Lösung liefert dann Salze, die vollkommen mit denen der durch Gährung gewonnenen Milchsäure übereinstimmen. (Strecker, Ann. 105, 313.)

Der Rückstand, $C_6H_{10}O_5$, welcher beim Erhitzen der Milchsäure auf 130° bleibt, ist Milchsäureanhydrid genannt. Er hat in der That die Zusammensetzung des Anhydrids einer zweibasischen Säure, $C_6H_{12}O_6$, welche Formel man bisher der Milchsäure gab. Er ist gelblich, amorph, leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser und geht in Berührung mit demselben, namentlich in höherer Temperatur, in Milchsäure über.

Das Lactid, $C_3H_4O_2$, erhält man in reinem Zustande durch Erhitzen des Destillats der Milchsäure auf 100°, Waschen des krystallinischen Rückstandes mit kaltem absolutem Alkohol und Umkrystallisiren desselben aus sehr wenig kochendem absolutem Alkohol. (Engelhardt, Ann. 70, 243.) Das Lactid schiesst in weissen Krystallen an, löst sich wenig in heissem Wasser, vereinigt sich damit langsam zu Milchsäure, schmilzt über 100° und lässt sich unzersetzt destilliren.

Das Chlorür der Milchsäure, $\left.\begin{matrix}Cl\\ CO\\ C_2H_4\\ Cl\end{matrix}\right\}$, geht mit Phosphoroxychlorid gemengt über, wenn man milchsaures Calcium mit dem doppelten Gewicht Phosphorchlorid destillirt; es siedet bei höherer Temperatur als das Oxychlorid, lässt sich aber schwierig reinigen, da es sich bei jeder Destillation zersetzt. — Mit Wasser zerlegt es sich in das Oxychlorid der Milchsäure (Chlorpropionsäure, §. 116), mit Alkalien in Milchsäure, auf Zink und Wasser gegossen in Propionsäure. Mit Alkohol zusammengebracht entsteht Chlormilchsäureäther. (§. 127.) (Wurtz, Ann. 107, 192; Repert. de Chim. 9, 34. Ulrich, Ann. 109, 268.)

Die Lösung des Lactids in absolutem Alkohol mit Ammoniak gesättigt und verdunstet liefert Krystalle der Lactaminsäure, $C_6H_7NO_2$, die auch aus dem Aether mit weingeistigem Ammoniak erhalten wird. Sie löst sich in Weingeist und Wasser und wird beim Kochen mit Säuren und Alkalien in Milchsäure und Ammoniak zerlegt. (Pelouze und Laurent.)

Es sind noch zwei Glieder der Milchsäurereihe bekannt, aber noch wenig untersucht. Die Butlactinsäure, $C_4H_8O_3$, entsteht beim Erwärmen des Amylglycolalkohols mit verdünnter Salpetersäure und

bleibt beim Verdunsten der Lösung im Vacuum über Kalk als farbloser Syrup. — Das Zinksalz, $C_4H_7ZnO_3 + H_2O$, krystallisirt in glänzenden Blättchen, die sich in 160 Th. Wasser von 15° lösen. (Wurtz, Ann. 107, 197.) — Die Leucinsäure, $C_5H_{10}O_3$, ist von Strecker bei Behandlung des Leucins mit salpetriger Säure gewonnen. (Ann. 68, 55.)

Glycolaminsäuren (Alanine).

§. 159. Die vier bekannten Verbindungen dieser Gruppe:

$C_2H_5NO_2$,	$C_3H_7NO_2$,	$C_4H_9NO_2$,	$C_6H_{13}NO_2$,
Glycocoll.	Alanin.	Butalanin.	Leucin.

finden sich zum Theil in freiem oder gebundenem (gepaartem) Zustande im thierischen Organismus und lassen sich aus Gliedern der Gruppe der fetten Säuren darstellen.

Die Glycolaminsäuren beziehen sich auf den Typus:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N \quad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O \;, \qquad \left.\begin{matrix}H\\H\\CO\end{matrix}\right\}N \quad \left.\begin{matrix}C_2H_4\\H\end{matrix}\right\}O \;, \qquad \left.\begin{matrix}H\\H\\CO\end{matrix}\right\}N \quad \left.\begin{matrix}C_5H_{10}\\H\end{matrix}\right\}O \;.$$

Typus. Alanin. Leucin.

Sie entstehen aus den Aldehydammoniaken beim Kochen mit Blausäure und Salzsäure (§. 139):

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}N \quad \left.\begin{matrix}C_2H_4\\H\end{matrix}\right\}O + CNH + H_2O = \left.\begin{matrix}H\\H\\CO\end{matrix}\right\}N \quad \left.\begin{matrix}C_2H_4\\H\end{matrix}\right\}O + NH_3.$$

Aldehyd-ammoniak. Alanin.

Auf diese Weise ist zuerst das Alanin dargestellt (Strecker 1850. Ann. 75, 27), später auch das Leucin. (Limpricht, Ann. 94, 243.) — Das Aldehydammoniak wird in dem Verhältniss mit ziemlich concentrirter Blausäure vermischt, dass auf 2 Th. des ersten 1 Th. wasserfreier Blausäure kommt, dann überschüssige Salzsäure zugefügt und in einer Retorte die Flüssigkeit bis zur Hälfte verdunstet; beim Erkalten krystallisirt viel Salmiak heraus, von dem man abfiltrirt und der aus dem Filtrat durch Verdunsten im Wasserbade und Behandlung des Rückstandes mit starkem Weingeist möglichst fortgeschafft wird. Die weingeistige Lösung enthält das Alanin in Verbindung mit Salzsäure; man setzt Wasser hinzu, erhitzt zum Kochen, trägt Bleioxydhydrat in die kochende Flüssigkeit, wodurch alle Salzsäure als basisches Chlorblei entfernt wird, und fällt zuletzt aus der vom Niederschlage getrennten Flüssigkeit alles Blei mit Schwefelwasserstoff. Das Alanin oder Leucin krystallisirt beim Verdunsten der filtrirten Lösung heraus.

Die Alanine bilden sich ferner bei Behandlung der gechlorten oder gebromten Fettsäuren (Oxychloride der Milchsäuren) mit Ammoniak; man hat so Glycocoll aus der Chloressigsäure dargestellt (§. 115) (Perkin und Duppa, Ann. 108, 113. Cahours, Ann. 107, 148):

$$\mathrm{C(CH_2Cl)\left.\begin{matrix}O\\H\end{matrix}\right\}O + NH_3 = \begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\\CO\end{matrix}\right\}N\\ \left.\begin{matrix}CH_2\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix} + HCl.}$$

Diese Metamorphose gleicht der, welche Nitroverbindungen unter Einfluss reducirender Substanzen erleiden.

Glycocoll und Leucin entstehen beim Erhitzen des Leims oder der Proteinsubstanzen mit verdünnter Schwefelsäure oder Alkalihydraten gleichzeitig mit anderen noch nicht untersuchten Verbindungen, weshalb diese Zersetzung sich nicht in einer Gleichung wiedergeben lässt.

Die Alanine sind krystallisirende Verbindungen, lösen sich in Wasser, besitzen zum Theil einen süssen Geschmack und gehen mit Säuren, Metallen und Salzen Verbindungen ein, z. B.:

$$\mathrm{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\\CO\end{matrix}\right\}N\\ \left.\begin{matrix}CH_2\\Ag\end{matrix}\right\}O\end{matrix}, \quad \begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\\CO\end{matrix}\right\}N,HCl\\ \left.\begin{matrix}CH_2\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}, \quad \begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\\CO\end{matrix}\right\}N,HCl\\ \left.\begin{matrix}CH_2\\Ca\end{matrix}\right\}O\end{matrix}.}$$

Sie schmelzen in höherer Temperatur und einige können bei vorsichtigem Erhitzen in kleinen Mengen sublimirt werden; bei trockner Destillation zerlegen sie sich in Kohlensäure und eine Aminbase (Limpricht, Ann. 101, 295):

$$\mathrm{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\\CO\end{matrix}\right\}N\\ \left.\begin{matrix}C_2H_4\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix} = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N + CO_2.}$$

Alanin. Aethylamin.

Das zweiatomige Radical des Aethylglycolalkohols, $\mathrm{C_2H_4}$, geht in diesem Falle durch Aufnahme eines Atom H in das einatomige Radical Aethyl, $\mathrm{C_2H_5}$, über, eine Metamorphose, welche es unter gewissen Umständen auch im isolirten Zustande erleidet, wenn es z. B. durch Behandlung mit Schwefelsäure und Wasser in Weingeist, beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure in Bromäthyl übergeführt wird.

Mit Kalihydrat geschmolzen, entwickeln die Alanine Ammoniak und der Rückstand enthält Cyankalium und eine fette Säure (der Rückstand vom Alanin enthält Essigsäure, der vom Leucin Valeriansäure).

Beim Erwärmen mit Braunstein oder Bleisuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure sind verschiedene Zersetzungsproducte beobachtet: Glycocoll liefert Kohlensäure, Blausäure und Wasser, Alanin liefert Kohlensäure, Aldehyd und Ammoniak, Leucin verhält sich wie Glycocoll und liefert Kohlensäure, Valeronitril und Wasser; die Gleichung für die letzte Zersetzung ist:

$$\mathrm{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\\CO\end{matrix}\right\}N\\ \left.\begin{matrix}C_5H_{10}\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix} + 2\,O = CO_2 + \underset{Valeronitril.}{C_5H_9N} + 2\,H_2O.}$$

Chlor in die kalische Lösung (des Leucins) geleitet giebt dieselben Producte.

Salpetrige Säure führt die Alanine in Säuren der Milchsäurereihe über (Strecker, Ann. 75, 42; Socoloff und Strecker, Ann. 80, 41):

$$2\ \begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\\CO\end{matrix}\right\}N\\ \left.\begin{matrix}C_2H_4\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix} + N_2O_3 = 2\ \begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\CO\end{matrix}\right\}O\\ \left.\begin{matrix}C_2H_4\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix} + 4N + H_2O.$$

Alanin. Milchsäure.

Mit Chlorbenzoyl und anderen Säurechlorüren entstehen Hippursäure und ähnliche Säuren (Dessaignes, Ann. 87, 325):

$$\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\\CO\end{matrix}\right\}N\\ \left.\begin{matrix}CH_2\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix} + \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\Cl\end{matrix}\right\} = \begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\C_7H_5O\\CO\end{matrix}\right\}N\\ \left.\begin{matrix}CH_2\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix} + HCl.$$

Glycocoll. Benzoylchlorür. Hippursäure.

§. 160. Glycocoll (Leimzucker), $\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\\CO\end{matrix}\right\}N\\ \left.\begin{matrix}CH_2\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}$. — Es wurde 1820 von Braconnet entdeckt, als er Leim mit verdünnter Schwefelsäure kochte; auch beim Kochen des Leims mit Kali wird Glycocoll gewonnen. In der Hippursäure und Glycocholsäure findet es sich in gepaarter Verbindung mit Benzoesäure und Cholsäure und lässt sich daraus durch Kochen mit Säuren oder Alkalien abscheiden:

$$\underset{\text{Hippursäure.}}{C_9H_9NO_3} + H_2O = C_2H_5NO_2 + \underset{\text{Benzoesäure.}}{C_7H_6O_2};$$

$$\underset{\text{Glycocholsäure.}}{C_{26}H_{43}NO_6} + H_2O = C_2H_5NO_2 + \underset{\text{Cholsäure.}}{C_{24}H_{40}O_5}.$$

Die Hippursäure ist das vortheilhafteste Material zur Bereitung des Glycocolls. Sie wird etwa eine Stunde mit dem Vierfachen concentrirter Salzsäure gekocht, nach dem Erkalten die Flüssigkeit von abgeschiedener Benzoesäure filtrirt und das Filtrat verdunstet; es bleibt salzsaures Glycocoll, dessen Lösung durch Kochen mit Bleioxydhydrat von Salzsäure befreit wird; aus dem Filtrat fällt man mit Schwefelwasserstoff das Blei und verdunstet es zur Krystallisation.

Aus Chloressigsäure und Bromessigsäure entsteht bei Einwirkung des Ammoniaks Glycocoll.

Das Glycocoll krystallisirt in harten monoklinischen Prismen, schmeckt süss, löst sich in etwas mehr als 4 Th. Wasser, wenig in Weingeist und nicht in Aether; die Lösung reagirt schwach sauer und ist nicht gährungsfähig. Die Krystalle schmelzen bei 170° und bräunen sich. Mit wasserfreiem Baryt destillirt liefern sie Methylamin und Ammoniak. — Die übrigen Zersetzungen sind im vorigen §. erwähnt.

Die Zinkverbindung, $2(C_2H_4ZnNO_2) + H_2O$, schiesst in blättrigen Krystallen aus einer heiss bereiteten Auflösung von Zinkoxyd in Glycocolllösung an. Die Silberverbindung, $C_2H_4AgNO_2$, entsteht bei mehrstündiger Digestion des Silberoxyds mit Glycocolllösung zwischen 80° und 100°; sie bildet

körnige Krystalle. Salzsaures Glycocoll. Zwei leicht lösliche Verbindungen sind mit Sicherheit bekannt, $Є_2H_5NΘ_2, HCl$ und $2(Є_2H_5NΘ_2), HCl$, die direct aus Glycocoll und Salzsäure gewonnen werden. Salpetersaures Glycocoll, $Є_2H_5NΘ_2, NHΘ_3$, krystallisirt leicht in durchsichtigen Prismen. Salpetersaures Kalium-Glycocoll, $Є_2H_4KNΘ_2, NHΘ_3$, krystallisirt in Nadeln aus der mit Kali neutralisirten Lösung des salpetersauren Glycocolls; wird diese Lösung mit Silberoxyd neutralisirt, so schiessen zerfliessliche und am Lichte veränderliche Nadeln von salpetersaurem Silber-Glycocoll, $Є_2H_4AgNΘ_2, NHΘ_3$, an. (Horsford, Ann. 60, 1.)

Alanin, $\left.\begin{matrix}H\\H\\ЄΘ\end{matrix}\right\}N \quad \left.\begin{matrix}Є_2H_4\\H\end{matrix}\right\}Θ$. — Es ist das einzige Glied dieser Gruppe, welches nur künstlich, aus Aldehydammoniak, Blausäure und Salzsäure, dargestellt ist. (Strecker, Ann. 75, 27.) Es findet sich nicht im thierischen Organismus wie die übrigen, und ist noch nicht wie Glycocoll und Leucin unter den Producten nachgewiesen, welche bei Behandlung der Proteinsubstanzen mit Schwefelsäure oder Kali entstehen. — Das Alanin krystallisirt in harten zu Büscheln vereinigten Nadeln, die in 4,6 Th. Wasser von 17°, leichter in heissem Wasser, in etwa 500 Th. Weingeist von 80 Proc. und nicht in Aether löslich sind; die Lösung schmeckt süss und reagirt nicht auf Pflanzenfarben. Es sublimirt über 200°, schmilzt bei raschem Erhitzen und zersetzt sich; unter den Zersetzungsproducten sind Aethylamin und Kohlensäure nachgewiesen. Die übrigen Eigenschaften sind im §. 159 angegeben.

Die Silberverbindung, $Є_3H_6AgNΘ_2$, bildet kleine gelbliche, am Lichte sich schwärzende Nadeln. Salzsaures Alanin, $2(Є_3H_7NΘ_2), HCl$, krystallisirt beim Verdunsten einer Lösung von 2 Aeq. Alanin und 1 Aeq. Salzsäure in langen Nadeln; mit überschüssiger Salzsäure entstehen zerfliessliche Krystalle von der Zusammensetzung $Є_3H_7NΘ_2, HCl$. Wird salzsaures Alanin mit Platinchlorid abgedampft und der Rückstand mit Aetherweingeist ausgezogen, so liefert die weingeistige Lösung beim Verdunsten feine gelbe Nadeln, $2(Є_3H_7NΘ_2), HCl, PtCl_2$.

Butalanin, $\left.\begin{matrix}H\\H\\ЄΘ\end{matrix}\right\}N \quad \left.\begin{matrix}Є_4H_8\\H\end{matrix}\right\}Θ$. (Gorup-Besanez 1856. Ann. 98, 15.) — Mit dem Leucin kommt es in der Milz und Bauchspeicheldrüse des Ochsen vor. Beide Körper gewinnt man aus den Drüsen durch Zerhacken derselben, Ausziehen mit kaltem Wasser, Aufkochen des Auszugs zur Entfernung des Albumins, Fällung der Schwefelsäure und Phosphorsäure mit Aetzbaryt und Verdunsten des Filtrats im Wasserbade zur Syrupsconsistenz; es setzen sich körnige Massen von Butalanin und Leucin ab, die man durch wiederholtes Auskochen mit Weingeist von 0,82 trennt. In diesem Weingeist ist das Butalanin weit schwerer löslich und scheidet sich daher zuerst aus der Lösung ab. — Es bildet weisse, glänzende, prismatische Krystalle, die in der Flüssigkeit durchsichtig erscheinen, löst sich (schwieriger als Leucin) in Wasser, weniger in kochendem Weingeist und nicht in Aether, schmilzt beim Erhitzen und sublimirt zum Theil, zersetzt sich aber zugleich

unter Entwickelung von Butylamin. Mit Säuren bildet es zerfliessliche Verbindungen.

Leucin, $\left.\begin{array}{r}H\\H\\\mathrm{C\Theta}\\\mathrm{C_5H_{10}}\end{array}\right\}N \left.\begin{array}{r}\\H\end{array}\right\}\Theta$. — Es wurde 1818 von Proust im faulenden Käse entdeckt. Das Leucin findet sich sehr verbreitet im Organismus, häufig in Begleitung von Tyrosin. In der Lunge, Leber, Milz, Pankreas, Speicheldrüse, Lymphdrüse, Schilddrüse, Thymusdrüse ist es nachgewiesen, auch im Blut, Harn und anderen Flüssigkeiten. In einigen Krankheiten kommt es in gewissen Organen und Flüssigkeiten in erheblicher Menge vor. (Städeler und Frerichs 1855, Verhandl. der naturforschenden Gesellschaft in Zürich, Bd. 4. Gorup-Besanez, Ann. 98, 15.) Das Organ wird zerhackt oder mit grobem Glaspulver zerquetscht, mit kaltem Wasser ausgezogen, durch Kochen das Albumin coagulirt, das Filtrat mit Bleiessig ausgefällt, das Blei aus der vom Niederschlage getrennten Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff entfernt, die klare Flüssigkeit zum Syrup verdunstet und dieser mit Weingeist ausgezogen; die weingeistige Lösung liefert beim Verdunsten das Leucin.

Aus Horn, Leim und den Proteinstoffen entsteht es bei der Fäulniss und beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Schmelzen mit Kalihydrat (gewöhnlich zugleich mit Tyrosin). (Bopp, Ann. 69, 16.) — 2 Th. Hornspäne werden mit einem Gemisch von 5 Th. Schwefelsäure und 13 Th. Wasser 24 Stunden unter Ersetzung des verdampfenden Wassers gekocht; die noch heisse Flüssigkeit neutralisirt man mit Kalkmilch, colirt, engt das Filtrat in der Wärme ein, fällt den noch gelösten Kalk mit Oxalsäure und verdunstet die abfiltrirte Flüssigkeit bis zum Erscheinen einer Krystallhaut; es setzen sich beim Stehen Tyrosin und Leucin ab, die man durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, worin das Tyrosin weit schwerer löslich ist, trennt; das Leucin wird durch Kochen seiner Lösung mit Thierkohle entfärbt und zuletzt aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt. (Schwanert, Ann. 102, 222.)

Valeraldehydammoniak mit Blausäure und Salzsäure gekocht liefert Leucin. (Limpricht, Ann. 94, 243.)

Das Leucin krystallisirt in weissen, weich anzufühlenden Blättchen, löst sich ziemlich leicht in kaltem Wasser (in 27 Th.), leichter in heissem, sehr schwierig in Weingeist und nicht in Aether. Kleine Mengen können bei sehr vorsichtigem Erhitzen sublimirt werden; im Oelbade schmilzt es bei 170^0 und zerlegt sich zwischen 170^0 bis 180^0 fast vollständig in Kohlensäure und Amylamin, bei 200^0 bräunt sich das Leucin stark und verwandelt sich in eine harzige Masse, ohne Destillationsproducte zu liefern. Rauchende Schwefelsäure löst das Leucin, zersetzt es aber selbst bei mehrstündigem Erhitzen auf 150^0 nur unvollständig; Schwefelsäureanhydrid vereinigt sich mit dem Leucin unter geringer Erwärmung zu einem braunen, schwer fliessenden Liquidum, das bei längerem Erwärmen auf 100^0 reichlich schweflige Säure und Kohlensäure entwickelt und dann mit Wasser vermischt bei der Destillation Valeraldehyd liefert. (Schwanert, Ann. 102, 226.)

Chlor und Leucin, beide in vollkommen trocknem Zustande zusammengebracht, vereinigen sich unter Wärmeentwickelung; führt man die Operation in einem mit Eis gekühlten Apparat aus, so verändert es kaum sein Aussehen, erleidet aber nach folgender Formel Zersetzung:

$$7\,C_6H_{13}NO_2 + 8\,Cl = \underset{\text{Salzsaures Leucin.}}{6\,C_6H_{13}NO_2, HCl} + \underset{\text{Gechlortes Valeronitril.}}{C_5H_7Cl_2N} + CO_2.$$

Nur die Kohlensäure entweicht bei der Operation, das gechlorte Valeronitril erst beim Erwärmen. Chlor in die wässrige Lösung des Leucins geleitet, bewirkt eine ganz ähnliche Zersetzung; es tritt Kohlensäure auf, Valeronitril und gechlortes Valeronitril entweichen beim Erwärmen und es bildet sich salzsaures Leucin, das durch Chlor nicht mehr angegriffen wird; zersetzt man das salzsaure Leucin unter häufigem Zusatz von Kali während des Chloreinleitens, so kann die ganze Menge des Leucins in Kohlensäure und Valeronitril zerlegt werden. (Schwanert l. c.) — Dieselben Zersetzungsproducte treten beim Erwärmen des Leucins mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure auf; dagegen verwandelt es sich bei Destillation mit Bleisuperoxyd und Wasser in Ammoniak, Butyraldehyd und Kohlensäure. (Liebig, Ann. 70, 313.)

Beim Schmelzen mit Kalihydrat entwickelt das Leucin Wasserstoff und Ammoniak und im Rückstande ist dann valeriansaures Kalium. (Liebig, Ann. 57, 127.) — Auf eine mit Kali vermischte Lösung des Leucins wirkt übermangansaures Kalium schon bei gewöhnlicher Temperatur, es entwickelt sich Ammoniak, und mit Kalium verbunden bleiben Valeriansäure und Oxalsäure. (Neubauer, Ann. 106, 59.)

Die Leucinlösung wird von keinem Metallsalz gefällt.

Salzsaures Leucin, $C_6H_{13}NO_2, HCl$, bildet im Wasser leicht lösliche Krystalle, die mit Platinchlorid eine krystallisirende Verbindung eingehen. Leucin-Quecksilber, $C_6H_{12}HgNO_2$, erhält man durch Auflösen von Quecksilberoxyd in einer kochenden Leucinlösung und Abdampfen des Filtrats als weisse, körnige Masse.

Kohlensäuregruppe.

§. 161. Die hauptsächlichsten Glieder dieser Gruppe sind:

$C''O$,	CO_2,	$\left.\begin{matrix}C''O\\Cl_2\end{matrix}\right\}$,	$\left.\begin{matrix}C''O\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$;
Kohlenoxyd.	Kohlensäureanhydrid.	Carbonylchlorür.	Carbamid oder Harnstoff.

man kennt Verbindungen der Carbaminsäure $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\\C''O\end{matrix}\right\}N\\\left.\begin{matrix}\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right.$, und es schliesst sich dieser Gruppe noch die Cyansäure an, die sich bei vielen Metamorphosen wie Carbimid, $\left.\begin{matrix}C''O\\H\end{matrix}\right\}N$, verhält. Zu der Kohlensäuregruppe

muss ferner der Schwefelkohlenstoff gerechnet werden, der als Kohlensäureanhydrid erscheint, in welchem der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist.

§. 162. Kohlenoxyd, $\overset{\prime\prime}{\mathrm{CO}}$. Es ist das isolirte zweiatomige Radical der Kohlensäuregruppe. Das Kohlenoxyd wurde im vorigen Jahrhundert von Lasonne entdeckt und seine Zusammensetzung von Woodhouse ermittelt. Es bildet sich bei Verbrennung der Kohle bei unvollkommenem Luftzutritt, oder wenn über glühende Kohle Wasserdampf geleitet, oder Kohle mit schwer reducirbaren Metalloxyden — Zinkoxyd, Eisenoxydul u. s. w. — geglüht wird. Kohlensäure wird beim Ueberleiten über glühende Kohlen oder glühendes Eisen zu Kohlenoxyd; dasselbe Gas tritt auf, wenn kohlensaure Salze (z. B. Calcium- oder Bariumsalz) mit Kohle oder Eisen gemengt erhitzt werden. — Unter den Producten der trocknen Destillation organischer Verbindungen findet sich Kohlenoxyd; Oxalsäure mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt zerfällt in gleiche Volumen Kohlenoxyd und Kohlensäure, Ameisensäure liefert bei gleicher Behandlung Kohlenoxyd und Wasser, die Cyanüre entwickeln mit Schwefelsäure Kohlenoxyd und mit der Säure bleibt Ammoniak in Verbindung; noch mehrere andere organische Verbindungen, z. B. Citronensäure, Chinasäure, werden von concentrirter Schwefelsäure unter Kohlenoxydentwickelung zersetzt. — Bequem sind folgende beiden Methoden zur Darstellung des Kohlenoxyds: Kleesalz wird mit 6 Th. concentrirter Schwefelsäure erwärmt und das Gas zur Entfernung der Kohlensäure durch Natronlauge geleitet. — Gepulvertes Blutlaugensalz wird mit dem 8- bis 10fachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure erwärmt, das Feuer entfernt, wenn die Masse anfängt aufzuschäumen, und die Entwickelung erst zuletzt wieder durch gelindes Erwärmen unterstützt; auch bei dieser Methode ist anzurathen, das Gas zur Entfernung von etwas Kohlensäure und schwefliger Säure durch Natronlauge zu leiten. Aus 15 Gr. Blutlaugensalz erhält man 250 Cc. Kohlenoxyd. (Fownes, Ann. 48, 38. Ramdohr und Grimm, Ann. 98, 127.)

Das Kohlenoxyd ist ein farbloses, permanentes Gas, schwach riechend, geschmacklos und beim Einathmen giftig wirkend; das spec. Gew. ist 0,969 gefunden (0,900 ber.). Es unterhält nicht die Verbrennung, verbrennt angezündet mit blauer Flamme zu einem gleichen Volumen Kohlensäure und reducirt in höherer Temperatur Metalloxyde. Auf Pflanzenfarben ist es ohne Reaction.

Wasser absorbirt bei 0° 0,03287, bei 10° 0,02635, bei 20° 0,02312 Vol.; Alkohol (von 0,792 spec. Gew. bei 20°) absorbirt bei 0° bis 25° gleich viel, nämlich 0,20443 Vol.

Eine Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure oder Ammoniak absorbirt das Kohlenoxyd reichlich. (Leblanc, Ann. 76, 278.) Die salzsaure Lösung des Kupferchlorürs setzt nach dem Sättigen mit Kohlenoxyd perlmutterglänzende Blättchen, wahrscheinlich $2\,\mathrm{Cu_2Cl}, \mathrm{CO}, 2\,\mathrm{H_2O}$, ab, die sich an der Luft rasch ändern und von Wasser unter Abscheidung von Kupferchlorür zersetzt werden. (Berthellot, Ann. 98, 392.)

Das Kohlenoxyd verbindet sich mit Chlor zu Carbonylchlorür. Wird es in einem verschlossenen Gefäss mit Kalihydrat längere Zeit

(70 Stunden) auf 100° erhitzt, so bildet sich Ameisensäure. (Berthellot, Ann. 97, 125.)

Berthellot (Ann. 108, 188) wandte durch Glühen von kohlensaurem Barium mit Eisenfeile gewonnenes Kohlenoxyd an, um aus Mineralsubstanzen organische Verbindungen darzustellen; er verwandelte es durch Erhitzen mit Kalihydrat in Ameisensäure und unterwarf das ameisensaure Barium der Destillation, wobei ausser anderen Producten Sumpfgas, Elayl und Propylen auftreten, die sich in Holzgeist, Weingeist, Propylalkohol und diese wieder in unzählige andere organische Verbindungen überführen lassen.

Eine noch nicht hinlänglich bekannte Verbindung geht das Kohlenoxyd mit dem Kalium ein, wenn über das zum Schmelzen erhitzte Metall das trockne Gas geleitet wird; sie entsteht auch bei der Darstellung des Kaliums durch Destillation des kohlensauren Salzes mit Kohle. Die bei letzterer Operation auftretenden schwarzen oder grauen Dämpfe condensiren sich in dem Steinöl der Vorlage als dunkle lockere Masse, welche unreines Kohlenoxydkalium ist, und das durch Zerreiben unter Steinöl und Abschlämmen von dem mehr zusammenhängenden Kalium getrennt wird. Verbindet man bei der Kaliumbereitung die Kupfervorlage mit einem Blech- oder Glasrohr, so condensirt sich darin das Kohlenoxydkalium in Form grauer Flocken, die sehr gefährlich zu handhaben sind, da sie sich an der Luft mit heftigem Knall entzünden.

Beim Uebergiessen mit Wasser löst sich das unter Steinöl aufgesammelte Kohlenoxydkalium unter Entwickelung eines brennbaren Gases (das ein Gemenge von Kohlenoxyd und Elayl sein soll) zu einer braungelben Flüssigkeit, die kohlensaures Kalium und das Kaliumsalz einer eigenthümlichen Säure, der Rhodizonsäure, enthält. Um das rhodizonsaure Salz rein zu erhalten, muss das Kohlenoxydkalium mit Weingeist von 0,85 spec. Gew. wiederholt gewaschen, der flüssige Rückstand mit $\frac{1}{3}$ Vol. Wasser geschüttelt und darauf mit so viel Weingeist vermischt werden, dass sich zwei Schichten bilden; die obere giesst man ab, die untere wird noch einige Male mit Wasser und Weingeist ebenso behandelt, bis der abgegossene Weingeist sich gelb von etwas gelöstem rhodizonsaurem Kalium färbt. Die zurückbleibende Masse setzt man der Luft aus, wodurch sie sich röthet; man vermischt sie darauf mit kleinen Mengen verdünnter Schwefelsäure, fällt mit Weingeist und giesst die alkalisch reagirende Flüssigkeit ab; der Niederschlag wird auf gleiche Weise mit Schwefelsäure und Weingeist so oft behandelt, bis die abgegossene weingeistige Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagirt, ein Zeichen, dass der Rückstand reines rhodizonsaures Kalium ist. — Dieses bildet kleine Säulen, deren Flächen blaugrünen Metallglanz besitzen und die leicht in Wasser, nicht in Weingeist und Aether löslich sind. Die wässrige Lösung zerlegt sich beim Verdunsten in krokonsaures und oxalsaures Salz. Mit Essigsäure angesäuerter Bleizucker bringt in der wässrigen Lösung einen dunkelvioletten Niederschlag des Bleisalzes hervor, das zur Darstellung der freien Säure mit Wasser gewaschen, dann in Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt wird; die vom Schwefelblei filtrirte rothe Flüssigkeit liefert beim Verdunsten Krystalle der Säure, deren Farbe gelb oder braunschwarz angegeben wird. Die Zusammensetzung der Rhodizonsäure ist noch unbekannt.

Die wässrige Lösung des rhodizonsauren Kaliums giebt beim Abdampfen gelbe Nadeln von krokonsaurem, später von oxalsaurem Kalium und zeigt gleichzeitig alkalische Reaction. Das krokonsaure Kalium kann weit einfacher sogleich aus dem Kohlenoxydkalium gewonnen werden, indem man dieses mit warmem Wasser auszieht und das Filtrat im Wasserbade verdunstet. Beim Erkalten setzen sich gelbe Nadeln des neutralen krokonsauren Kaliums, $C_5K_2O_5 + 2H_2O$, ab; werden 26 Th. des Salzes in warmem Wasser gelöst und mit 10 Th. Schwefelsäure vermischt, so schiessen dunkler gefärbte Krystalle des sauren Salzes an; kocht man das gepulverte Kaliumsalz mit absolutem Weingeist und wenig Schwefelsäure, bis die Flüssigkeit nicht mehr durch Chlorbarium gefällt wird, und verdunstet das Filtrat, so erhält man gelbe Säulen der Krokonsäure. Aus der Analyse des Kaliumsalzes ergiebt sich die Formel der freien Säure, $C_5H_2O_5$; sie ist leicht löslich in Wasser und Weingeist, zersetzt sich beim Erhitzen, ist zweibasisch und liefert meist gefärbte Salze. Sowohl die

Krokonsäure als die Rhodizonsäure, die von Gmelin 1825 entdeckt und vorzüglich von Heller und Werner 1837 bearbeitet wurden, bedürfen neuer Untersuchungen.

§. 163. Kohlensäure, CO_2. — Das Gas, welches mit diesem Namen belegt wird, ist das Kohlensäureanhydrid, die eigentliche Kohlensäure, CH_2O_3, ist in isolirter Form unbekannt.

Die Kohlensäure wurde zu Anfang des 17. Jahrhunderts von van Helmont entdeckt, ihre Eigenschaften wurden 1757 von Black richtig erkannt, ihre Zusammensetzung von Lavoisier 1775 erforscht.

Das Kohlensäuregas ist ein nie fehlender Bestandtheil der Atmosphäre, die im Mittel 0,0005 Mass enthält; es wird derselben durch Verbrennung kohlenstoffhaltiger Körper, durch den Athmungsprocess und durch Verwesung organischer Verbindungen zugeführt; auch der Erde entströmen an vielen Stellen grosse Mengen, z. B. aus den noch thätigen Vulcanen. Aufgelöst findet sich die Kohlensäure im Wasser, in grösster Menge in einigen Mineralwässern, den sogenannten Säuerlingen; ferner in vielen gegohrenen Flüssigkeiten, wie Champagner und Bier. Mit Metallen — Calcium, Magnesium — verbunden macht sie einen grossen Theil der festen Erdrinde aus.

Verbrennt Kohle in Sauerstoff zu Kohlensäure, so bleibt das Volumen des Gases unverändert.

Die Kohlensäure wird durch Zerlegung des kohlensauren Calciums mit Salzsäure oder Salpetersäure oder des kohlensauren Magnesiums mit Schwefelsäure gewonnen.

Sie ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses, fast geruchloses, schwach sauer schmeckendes Gas von 1,524 spec. Gew., nicht brennbar und die Verbrennung sowie die Respiration nicht unterhaltend. Obgleich sie nicht giftig, wie das Kohlenoxyd, auf den Organismus zu wirken scheint, ist doch eine Luft, die $^1/_5$ bis $^1/_4$ Kohlensäure enthält, zum Athmen untauglich. Wasser absorbirt bei 0° 1,7967, bei 10° 1,1847, bei 20° 0,9014 Vol.; Weingeist absorbirt bei 0° 4,3295, bei 10° 3,514, bei 20° 2,9465 Vol.; auch von anderen Flüssigkeiten wird sie gelöst. Sie röthet befeuchtetes Lackmuspapier vorübergehend.

Die Kohlensäure kann durch starken Druck zu einer farblosen, sehr beweglichen Flüssigkeit condensirt werden (Faraday, Thilorier, Mitchell); sie bedarf dazu bei 0° einen Druck von 36, bei — 10° einen Druck von 27 und bei — 30° einen Druck von 18 Atmosphären, dagegen steigt für jeden Grad über 0° die Tension um etwa eine Atmosphäre. Die flüssige Kohlensäure erstarrt bei — 70° zu einer glasigen, durchsichtigen Masse. Um sie in fester Form zu erhalten, lässt man die in einem starken eisernen und mit Hahn versehenen Gefässe befindliche flüssige Kohlensäure in eine kleine Metallbüchse strömen; durch die Verdunstung des einen Theils wird dem Reste so viel Wärme entzogen, dass er sich auf — 70° abkühlt und in eine dem Schnee gleichende Masse verwandelt. In dieser Form hält sich die Kohlensäure einige Zeit an der Luft und wird, mit Aether gemengt, zur Hervorbringung der niedrigsten Temperaturgrade verwandt (im luftleeren Raume — 99° bei einer äussern Temperatur von 30°).

Zur Erkennung der Kohlensäure dienen die von ihr bewirkte vorübergehende Röthung des befeuchteten Lackmuspapiers und die weissen Niederschläge, welche sie in überschüssigem Kalk- oder Barytwasser hervorbringt.

Die Kohlensäure bildet als zweibasische Säure zwei Reihen von Salzen: $\left.\begin{matrix}\text{Є}\Theta\\ M_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$ und $\left.\begin{matrix}\text{Є}\Theta\\ HM\end{matrix}\right\}\Theta$.
Neutrale Salze. Saure Salze.

Man kennt die neutralen und sauren Aether der Kohlensäure, letztere aber nur in Verbindung mit Metallen. — Einige Salze (Barium- oder Kaliumsalz) der sauren Aether entstehen beim Einleiten von Kohlensäure in eine Lösung des Metalloxyds in dem entwässerten Alkohol (Dumas und Peligot 1840), z. B.:

$$\left.\begin{matrix}\text{Є}H_3\\ Ba\end{matrix}\right\}\Theta + \text{Є}\Theta_2 = \left.\begin{matrix}\text{Є}\Theta\\ (\text{Є}H_3)Ba\end{matrix}\right\}\Theta_2.$$

Barium-methylat. Methylkohlensaures Barium.

Werden diese Salze mit einem ätherschwefelsauren Salze gemengt und destillirt, so gehen die neutralen Kohlensäureäther über (Chancel, Ann. 79, 90):

$$\left.\begin{matrix}\text{Є}\Theta\\ (\text{Є}H_3)Ba\end{matrix}\right\}\Theta_2 + \left.\begin{matrix}S\Theta_2\\ (\text{Є}_2H_5)K\end{matrix}\right\}\Theta_2 = \left.\begin{matrix}S\Theta_2\\ KBa\end{matrix}\right\}\Theta_2 + \left.\begin{matrix}\text{Є}\Theta\\ (\text{Є}H_3)(\text{Є}_2H_5)\end{matrix}\right\}\Theta_2.$$

Methylkohlensaures Barium. Aethylschwefelsaures Kalium. Kohlensäure-Methyl-Aethyläther.

Die neutralen Aether der Kohlensäure bilden sich auch, wenn der Oxalsäureäther mit Kalium behandelt wird (Ettling, Ann. 19, 17); es entweicht dabei Kohlenoxyd und es entsteht vielleicht zugleich ein Kaliumalkoholat, was dann zu der folgenden Zersetzungsgleichung führen würde:

$$2\,\text{Є}_2(\text{Є}_2H_5)_2\Theta_4 + 2\,K = \text{Є}(\text{Є}_2H_5)_2\Theta_3 + 2\,\text{Є}_2H_5K\Theta + 3\,\text{Є}\Theta.$$

Oxalsäure-Aethyläther. Kohlensäure-Aethyläther. Kaliumalkoholat.

Die neutralen Aether lassen sich endlich aus kohlensaurem Silber und dem Alkoholjodür darstellen. (Wurtz, Ann. 93, 119.)

Methylkohlensaures Barium, $\text{Є}Ba(\text{Є}H_3)\Theta_3$, fällt in weissen Schuppen, wenn durch die Lösung des Baryts in Holzgeist Kohlensäure geleitet wird; die Lösung in kaltem Wasser lässt bald unter Kohlensäureentwickelung kohlensaures Barium fallen, heisses Wasser bewirkt die Zersetzung sogleich.

Aethylkohlensaures Kalium, $\text{Є}K(\text{Є}_2H_5)\Theta_3$. — Der durch Kohlensäure in einer Lösung des Kalihydrats in absolutem Weingeist hervorgebrachte Niederschlag wird mit absolutem Weingeist ausgezogen und der Auszug mit Aether vermischt, welcher die Verbindung in glänzenden Blättchen fällt. Das Salz brennt mit Flammen und wird von Wasser in Weingeist und kohlensaures Kalium zerlegt.

Kohlensäure-Methyl-Aethyläther, $Є(ЄH_3)(Є_2H_5)Θ_3$, geht bei der Destillation der vorigen Verbindung mit methylschwefelsaurem Barium als farbloses Liquidum über. (Chancel.)

Kohlensäure-Aethyläther, $Є(Є_2H_5)_2Θ_3$. — Man trägt in den auf 130° erwärmten Oxaläther so lange Natrium, als sich noch Kohlenoxyd entwickelt, und destillirt dann den Kohlensäureäther ab, oder löst nach dem Erkalten die rothbraune Masse in Wasser, nimmt den aufschwimmenden Kohlensäureäther ab und reinigt ihn nach dem Entwässern durch Rectification. — Er ist farblos, riecht ätherisch, siedet bei 126°, besitzt bei 0° das spec. Gew. 0,9998, brennt mit blauer Flamme und löst sich nicht in Wasser. (Ettling.) — Mit Ammoniak bildet er bei gewöhnlicher Temperatur Carbaminsäure-Aethyläther:

$$\left.\begin{matrix} ЄΘ \\ (Є_2H_5)_2 \end{matrix}\right\} Θ_2 + NH_3 = \underset{\text{Carbaminsäure-Aethyläther.}}{\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ H \\ ЄΘ \end{matrix}\right\} N \\ \left.\begin{matrix} Є_2H_5 \end{matrix}\right\} Θ \end{matrix}} + Є_2H_6Θ;$$

bei 100° Carbamid, d. i. Harnstoff:

$$\left.\begin{matrix} ЄΘ \\ (Є_2H_5)_2 \end{matrix}\right\} Θ_2 + 2NH_3 = \underset{\text{Carbamid.}}{\left.\begin{matrix} ЄΘ \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2} + 2Є_2H_6Θ.$$

Aus dem Kohlensäureäther entsteht durch Einwirkung des Chlors bei abgehaltenem Sonnenlichte Bichlorkohlensäureäther, $Є_5H_6Cl_4Θ_3$, eine nicht unzersetzt destillirende süsslich riechende Flüssigkeit, die mit Chlorgas im Sonnenlichte behandelt in Perchlorkohlensäureäther, $Є_5Cl_{10}Θ_3$, verwandelt wird. Dieser krystallisirt in kleinen weissen Nadeln, die bei 85° bis 86° schmelzen, bei 65° bis 63° wieder krystallinisch erstarren, in höherer Temperatur zum Theil unzersetzt destilliren, zum Theil in Kohlensäure, Trichloracetylchlorür und Anderthalb-Chlorkohlenstoff zerfallen:

$$Є_5Cl_{10}Θ_3 = ЄΘ_2 + Є_2Cl_4Θ + Є_2Cl_6.$$

Der Perchlorkohlensäureäther setzt sich mit Alkohol um in Kohlensäureäther, Trichloressigäther und Salzsäure, bildet beim Erwärmen mit überschüssiger Kalilauge kohlensaures und ameisensaures Kalium und Chlorkalium und wird von Ammoniak mit Heftigkeit in verschiedene Producte zerlegt. (Cahours, Ann. 47, 293. Malaguti, J. f. prakt. Chem. 37, 426.)

Kohlensäure-Butyläther, $Є(Є_4H_9)_2Θ_3$, riecht angenehm, ist leichter als Wasser und siedet bei 190°. (Wurtz.)

Kohlensäure-Amyläther, $Є(Є_5H_{11})_2Θ_3$, riecht angenehm, besitzt das spec. Gew. 0,9144 und siedet bei 225°. (Medlock, Ann. 69, 217.)

Man nahm früher ganz allgemein das Molecül der Kohlensäure nur halb so gross an und gebraucht noch jetzt häufig die Formel CO_2. Ausser dass in dieser Formel Kohlenstoff mit dem Atomge-

wicht 6 vorkäme und die Dampfdichte der Kohlensäure dann 1 Vol. entspräche, geht auch aus allen Eigenschaften hervor, dass sie zweibasisch ist und daher ihr Molecül verdoppelt werden muss. Sie bildet neutrale und saure Salze, neutrale und saure Aether, Amide, die sich vom Typus $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$ ableiten, eine Aminsäure u. s. w. Auch die Gewichtsmenge Kohlensäure, welche bei irgend einer Metamorphose zum Vorschein kommt, ist immer der Formel $\mathrm{CO_2}$ oder einem Vielfachen derselben mit ganzen Zahlen entsprechend.

Die Kohlensäure ist für das Pflanzenreich von der allergrössten Wichtigkeit, da sie die Verbindung ist, aus welcher die Pflanze den für ihre Entwickelung unentbehrlichen Kohlenstoff entnimmt. — Die Formel der in bei Weitem grösster Menge vorkommenden Verbindung des Pflanzenreichs, der Holzfaser, $\mathrm{C_6H_{10}O_5}$, zeigt, dass Kohlensäure und Wasser die zu ihrer Bildung nöthigen Elemente enthalten, und zwar kann man sie sich entstehen denken aus $6\,\mathrm{CO_2}$ und $5\,\mathrm{H_2O}$, wobei dann aller Sauerstoff der Kohlensäure in Freiheit gesetzt würde. In der That vermögen die grünen Pflanzentheile eine solche Zerlegung der Kohlensäure im Sonnenlichte zu bewirken: Man bringe einen frischen Zweig mit Blättern unter eine mit kohlensäurehaltigem Wasser gefüllte Glocke und lasse die Vorrichtung von der Sonne bescheinen, so werden an den Blattflächen Bläschen von Sauerstoff aufsteigen. — Betrachtungen anderer Art führen ebenfalls darauf, einen fortwährend in Thätigkeit befindlichen Zersetzungsprocess der Kohlensäure aufzusuchen, welche der Atmosphäre aus so vielen Quellen zufliesst. Zieht man nur die Verwesung, Verbrennung und Respiration in Betracht, so müsste dadurch mit der Zeit aller Kohlenstoff in Kohlensäure übergeführt und die Atmosphäre um ein gleiches Volumen Sauerstoff ärmer geworden sein. Eine solche Verminderung des Sauerstoffs und Vermehrung der Kohlensäure, wodurch das Leben der Menschen und Thiere gefährdet würde, hat man jedoch nicht beobachtet; vielmehr enthält die Atmosphäre durch Vermittelung des Pflanzenlebens eine immer gleich bleibende Menge beider Gase.

§. 164. **Carbonylchlorür** (Chlorkohlenoxyd, Phosgengas), $\left.\begin{matrix}\mathrm{CO}\\\mathrm{Cl_2}\end{matrix}\right\}$. — Es wurde 1812 von Davy entdeckt. Gleiche Volumen Chlor und Kohlenoxyd vereinigen sich in directem Sonnenlichte in einigen Augenblicken, in zerstreutem Lichte erst in mehreren Stunden zu dieser Verbindung, wobei Condensation auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens eintritt; im Dunkeln sind Chlor und Kohlenoxyd ohne Wirkung auf einander. Bequemer erhält man das Carbonylchlorür durch Einleiten von Kohlenoxyd in eine kochende Lösung von Antimonchlorid, welches dabei in Antimonchlorür verwandelt wird. (Hofmann, Ann. 70, 139.) Es tritt ferner auf bei der Destillation mehrerer gechlorter Aether, z. B. der Perchlor-Methyläther, und der trichloressigsauren Salze.

Das Carbonylchlorür ist ein farbloses Gas, das erstickend riecht, die Augen zu Thränen reizt, an der Luft nicht raucht und das spec. Gew. 3,428 besitzt. — Viele Metalle, wie Arsen, Antimon, Zink u. s. w., verwandeln sich in höherer Temperatur im Carbonylchlorür in Chlorverbindungen und machen Kohlenoxyd frei; Zinkoxyd in dem Gase erhitzt wird zu Zinkchlorür und sein Sauerstoff vereinigt sich mit dem Kohlenoxyd zu Kohlensäure.

Das Carbonylchlorür wird von Wasser in Kohlensäure und Salzsäure zerlegt, von den Alkoholen in Salzsäure und eigenthümliche Aether und von Ammoniak in Salzsäure und Carbamid.

Die Chlorkohlensäureäther, 1833 von Dumas und Peligot entdeckt, entstehen nach folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C\Theta\\ Cl_2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\ H\end{matrix}\right\}\Theta = \begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_2H_5\\ C\Theta\end{matrix}\right\}\Theta\\ \left.\begin{matrix}\\ Cl\end{matrix}\right\}\end{matrix} + HCl.$$

Chlorkohlensäure-Aethyläther.

Sie leiten sich von dem gemischten Typus $\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}\Theta\\ \left.\begin{matrix}H\\ Cl\end{matrix}\right\}\end{matrix}$ ab und sind zugleich die Aether der Chlorameisensäure. Von Wasser werden einige schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt und mit Ammoniak verwandeln sie sich in Carbaminsäureäther:

$$\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_2H_5\\ C\Theta\end{matrix}\right\}\Theta\\ \left.\begin{matrix}\\ Cl\end{matrix}\right\}\end{matrix} + NH_3 = \begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_2H_5\\ C\Theta\end{matrix}\right\}\Theta\\ \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}N\end{matrix} + HCl.$$

Carbaminsäure-Aethyläther.

Diese Chlorkohlensäureäther sind schon früher (§§. 126, 127, 129) beschrieben.

§. 165. Carbaminsäure. — Man kennt weder die isolirte Säure noch Metallverbindungen derselben. Aus dem Verhalten der Anhydride zweibasischer Säuren gegen trocknes Ammoniak, wobei sehr häufig die Ammoniumverbindungen der Aminsäuren sich bilden, kann man schliessen, dass das sogenannte wasserfreie kohlensaure Ammoniak, welches immer entsteht, wenn Kohlensäuregas und Ammoniakgas zusammentreffen, carbaminsaures Ammonium, $\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}N\\ C\Theta\\ \left.NH_4\right\}\Theta\end{matrix}$, ist. Es ist eine weisse, ammoniakalisch riechende Masse, die sich schon unter 60° verflüchtigt. In Wasser gelöst verwandelt es sich in kohlensaures Ammonium und giebt mit Chlorcalcium sogleich einen Niederschlag von kohlensaurem Calcium.

Die Aether der Carbaminsäure (Urethane) entstehen bei mehreren Zersetzungen: Ihre Bildung aus den Chlorkohlensäureäthern (Chlorameisensäureäthern) und Ammoniak ist schon im vorigen §. erwähnt,

ihre Bildung aus den neutralen Kohlensäureäthern und Ammoniak im §. 163. Sie treten auch auf, wenn Cyansäure oder Chlorcyan mit den Alkoholen zusammengebracht werden; diese Bildung beruht auf der Eigenthümlichkeit der Cyansäure sich bei vielen Reactionen wie das Imid der Kohlensäure, $\left.\begin{matrix}ЄΘ\\H\end{matrix}\right\}N$, zu verhalten und bei Zersetzungen Derivate der Kohlensäure statt Derivate der Cyansäure zu liefern:

$$\left.\begin{matrix}ЄΘ\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}Є_2H_5\\H\end{matrix}\right\}Θ = \begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\\ЄΘ\end{matrix}\right\}N\\ \left.Є_2H_5\right\}Θ\end{matrix};$$

Carbimid oder Cyansäure. — Carbaminsäure-Aethyläther.

$$\left.\begin{matrix}ЄN\\Cl\end{matrix}\right\} + 2\left.\begin{matrix}Є_2H_5\\H\end{matrix}\right\}Θ = \begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\\ЄΘ\end{matrix}\right\}N\\ \left.Є_2H_5\right\}Θ\end{matrix} + Є_2H_5Cl.$$

Chlorcyan. — Chloräthyl.

Die Carbaminsäureäther sind feste, unzersetzt destillirende Verbindungen, die sich mit den Alkalien in Kohlensäure, Ammoniak und den Alkohol, mit Ammoniak in Harnstoff und den Alkohol zerlegen.

Carbaminsäure-Methyläther (Urethylan), $Є_2H_5NΘ_2$. — In mit etwas Wasser vermischten Holzgeist wird Chlorcyan geleitet; sobald die Flüssigkeit gesättigt ist, findet heftige Einwirkung unter Ausscheidung von Salmiak Statt, nach dessen Entfernung man destillirt; in dem zwischen 140° und 190° übergehenden Destillat ist der Carbaminsäure-Methyläther enthalten, der sich nach einiger Zeit in Krystallen absetzt. (Echevarria, Ann. 79, 110.) — Zerfliessliche Tafeln, zwischen 52° und 55° schmelzend und bei 177° siedend; die Dampfdichte ist 2,59. — Carbaminsäure-Aethyläther (Urethan), $Є_3H_7NΘ_2$. — Gewöhnlicher Weingeist wird mit Chlorcyan gesättigt, einige Stunden auf 100° erhitzt, die Flüssigkeit vom ausgeschiedenen Salmiak abgegossen und destillirt: Es geht zuerst Chloräthyl, dann Alkohol, darauf Kohlensäureäther und zuletzt Carbaminsäure-Aethyläther über. (Wurtz, J. f. prakt. Chem. 38, 228.) — Weisse blättrige Krystalle, unter 100° schmelzend, im vollkommen trocknen Zustande bei 180° destillirend, leicht löslich in Wasser, Weingeist und Aether; die Dampfdichte ist 3,08. — Carbaminsäure-Amyläther (Amylurethan), $Є_6H_{13}NΘ_2$, aus Ammoniak und Chlorkohlensäure-Amyläther dargestellt, krystallisirt in Nadeln, die bei 60° schmelzen, bei 220° sieden und sich in kochendem Wasser, in Weingeist und Aether lösen. (Medlock, Ann. 71, 104.)

§. 166. Carbamid oder Harnstoff, $\left.\begin{matrix}ЄΘ\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$. — Ammoniak mit Kohlensäureäther auf 180° in zugeschmolzenen Röhren erhitzt, liefert Harnstoff; trocknes Ammoniakgas und Carbonylchlorür zerlegen sich in Salmiak und Harnstoff; diese beiden von Natanson 1856 (Ann. 98, 287. Neubauer, Ann. 101, 342) entdeckten Reactionen lassen keinen Zweifel, dass der Harnstoff wirklich das Amid der Kohlensäure ist, wofür auch zahlreiche Zersetzungen desselben sprechen.

Der Harnstoff wurde 1773 von Rouelle im Harn entdeckt, 1799 von Fourcroy und Vauquelin reiner aus dem Harn gewonnen und 1828 von Wöhler künstlich aus der Cyansäure dargestellt. — Er findet sich in mehreren Flüssigkeiten des thierischen Organismus, in grösster Menge im Harn, sowohl der Säugethiere, als Vögel und Reptilien. Er ist ein Product der Gewebsmetamorphose und seine Bildung geht nicht erst in den Nieren vor sich, die nur den Harnstoff aus dem Blute abscheiden. Man kann daher auch den Harnstoff im Blute gesunder Menschen und Thiere nachweisen, nur darf nicht zu wenig desselben zur Untersuchung angewandt werden; nach Exstirpation der Nieren, oder wenn bei gewissen Krankheiten dieselben ihre Function nicht erfüllen, wächst der Gehalt des Blutes an Harnstoff und findet sich in diesem Falle auch in anderen Flüssigkeiten, z. B. dem Erbrochenen, in grosser Menge. Ausser im Harn und Blut ist der Harnstoff im Fruchtwasser, in der Glasfeuchtigkeit des Auges und in hydropischen Exsudaten nachgewiesen. Frerichs und Städeler (Centralbl. 1858, 372; 1859, 655) fanden in sämmtlichen Organen der Plagiostomen Harnstoff in reichlicher Menge.

Der Harn gesunder Menschen enthält im Durchschnitt 2,5 bis 3,2 Proc. Harnstoff und die in 24 Stunden ausgeschiedene Menge beträgt im Mittel 30 Gr. Auf die Menge des im Harn austretenden Harnstoffs üben mehrere Umstände den bedeutendsten Einfluss aus: Die Lebensweise — körperliche Anstrengungen vermehren die Menge des Harnstoffs —, die Quantität und Qualität der Nahrungsmittel — bei Hungernden tritt Verminderung der Harnstoffabscheidung ein, Fleischnahrung vergrössert die Menge des Harnstoffs im Harn, Thee und Kaffee sollen dagegen die Menge desselben verringern. (Lehmann, Ann. 87, 205 und 275.)

Zur Darstellung des Harnstoffs aus dem Harn wird dieser im Wasserbade zur Syrupsconsistenz verdunstet, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen, die alkoholische Lösung wieder verdunstet und der Rückstand nochmals mit absolutem Alkohol behandelt; beim Verdunsten der alkoholischen Lösung scheidet er sich in farblosen Krystallen ab. — Man kann auch Harn im Wasserbade oder durch Gefrierenlassen concentriren und mit reiner concentrirter Salpetersäure oder mit Oxalsäure die schwer löslichen Verbindungen des Harnstoffs mit diesen Säuren fällen und die Niederschläge durch Digestion mit kohlensaurem Barium und Wasser zerlegen; Weingeist zieht aus der im Wasserbade zur Trockne gebrachten Masse den Harnstoff aus.

Bei verschiedenen Zersetzungen einiger thierischer Producte, Harnsäure, Allantoin, Kreatin u. s. w., bildet sich Harnstoff.

Von den Methoden zur künstlichen Bereitung des Harnstoffs sind die aus Kohlensäureäther und Carbonylchlorür schon oben angegeben. — Wöhler machte die wichtige Entdeckung Harnstoff aus Cyansäure darzustellen, die deshalb so grosse Bedeutung hatte, weil sie das erste Beispiel der Erzeugung eines organischen Stoffes aus den Elementen war. In wasserfreiem Aether gelöste Cyansäure giebt beim Einleiten von trocknem Ammoniak einen weissen, amorphen Niederschlag von cyansaurem Ammonium, der sich sehr schwierig in kochendem Weingeist, leicht in Wasser löst; die frisch bereitete Lösung entwickelt auf Zusatz von Kali Ammoniak, mit einer Säure Kohlensäure und zu-

gleich den stechenden Geruch nach Cyansäure; beim Verdunsten der Lösung setzt sich aber das cyansaure Ammonium zu Harnstoff um, aus

$$\left.\begin{matrix} CN \\ NH_4 \end{matrix}\right\} O \text{ wird } \left.\begin{matrix} CO \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2.$$

Diese Methode kann so modificirt werden, dass sie die vortheilhafteste zur Darstellung des Harnstoffs ist; statt die freie Cyansäure mit Ammoniak zu verbinden, kann cyansaures Kalium mit schwefelsaurem Ammonium zersetzt werden. — Man entwässert 250 Gr. Blutlaugensalz und erhitzt es mit 90 Gr. trockner Potasche in einem nur zur Hälfte davon gefüllten Tiegel bis zum Schmelzen; in die geschmolzene Masse trägt man nach und nach 460 Gr. Mennige, erhitzt bis das Blei am Boden des Tiegels zusammengeflossen ist und giesst dann den Inhalt aus. Das vom Blei getrennte Salz wird mit kaltem Wasser übergossen, die Lösung filtrirt, 250 Gr. schwefelsaures Ammonium in ihr aufgelöst und bis auf etwa 1 Liter über gelindem Feuer abgedampft; nach zwölfstündigem Stehen ist ein grosser Theil des schwefelsauren Kaliums herauskrystallisirt, von welchem man die überstehende Flüssigkeit abgiesst, sie nochmals auf die Hälfte des Volumens abdampft, wieder vom ausgeschiedenen schwefelsauren Kalium abgiesst, dann im Wasserbade noch mehr einengt und mit dem gleichen Volumen oder etwas mehr Weingeist vermischt; alles schwefelsaure Salz wird gefällt, während die weingeistige Lösung den Harnstoff enthält, der nach dem Abdestilliren des Weingeistes auskrystallisirt. (Clemm, Ann. 66, 382.) — Bei dieser Methode zur Darstellung des Harnstoffs entsteht zuerst beim Zusammenschmelzen des Blutlaugensalzes mit Potasche Cyankalium, das von der Mennige zu cyansaurem Kalium oxydirt wird; die Lösung des letztern setzt sich mit schwefelsaurem Ammonium in schwefelsaures Kalium und cyansaures Ammonium um, welches beim Eindampfen in Harnstoff übergeht.

Cyanamid verwandelt sich beim Erwärmen mit Salpetersäure in Harnstoff:

$$\left.\begin{matrix} CN \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N + H_2O = \left.\begin{matrix} CO \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2.$$

(Cannizzaro und Cloez, Ann. 78, 228.)

Oxamid setzt sich beim Erhitzen mit Quecksilberoxyd in Kohlensäure und Harnstoff um:

$$C_2H_4N_2O_2 + O = CO_2 + CH_4N_2O.$$

(Williamson.)

Der Harnstoff krystallisirt in farblosen langen Prismen, die selten mit Endflächen versehen sind; er ist geruchlos, schmeckt kühlend, salpeterähnlich, löst sich in allen Verhältnissen in heissem und in 1 Th. kaltem Wasser, in 1 Th. kochendem und 5 Th. kaltem Weingeist, kaum in Aether. Er schmilzt bei 120° und zersetzt sich in höherer Temperatur in Ammoniak, Cyanursäure, Ammelid und Biuret (Wöhler und Liebig), nach folgenden Gleichungen:

$$2(CH_4N_2O) = \underset{\text{Biuret.}}{C_2H_5N_3O_2} + NH_3;$$

$$3(CH_4N_2O) = \underset{\text{Cyanursäure.}}{C_3H_3N_3O_3} + 3NH_3;$$

$$3(CH_4N_2O) = \underset{\text{Ammelid.}}{C_3H_4N_4O_2} + 2NH_3 + H_2O.$$

Durch Wasseraufnahme, welche beim Kochen mit Alkalien, oder

Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure, oder mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren über 100°, oder Abdampfen mit Bleizuckerlösung stattfindet, wird der Harnstoff (Carbamid) in Kohlensäure und Ammoniak zerlegt:

$$CH_4N_2O + H_2O = CO_2 + 2NH_3.$$

Ebenso zersetzt er sich in Lösungen bei Gegenwart von Fermenten, z. B. in faulendem Harn.

Mit trockner Salzsäure zerlegt sich der Harnstoff bei 145° in Cyanursäure und Salmiak. (De Vry, Ann. 61, 249.) Trocknes Chlorgas über geschmolzenen Harnstoff geleitet, zersetzt ihn in Cyanursäure, Salmiak, Salzsäure und Stickgas (Wurtz, Ann. 64, 307):

$$6(CH_4N_2O) + 6Cl = \underset{\text{Cyanursäure.}}{2C_3H_3N_3O_3} + 4NH_4Cl + 2HCl + 2N.$$

Wasserfreie Phosphorsäure zersetzt den Harnstoff in Ammoniak und Cyansäure, zugleich treten Cyanursäure, Ammelid und ähnliche Producte auf. (Weltzien, Ann. 107, 219.) Von salpetriger Säure wird er in Kohlensäure, Stickgas und Wasser zerlegt (Millon):

$$CH_4N_2O + N_2O_3 = CO_2 + 4N + 2H_2O.$$

Beim Abdampfen einer Harnstofflösung mit salpetersaurem Silber bilden sich cyansaures Silber und salpetersaures Ammonium. (Wöhler und Liebig.)

Die Chlorüre der Säuren zersetzen sich mit dem Harnstoff in Salzsäure und sogenannte gepaarte Harnstoffe (Zinin, Ann. 92, 403. Moldenhauer, Ann. 94, 100), z. B.:

$$\left.\begin{matrix}CO\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Cl\end{matrix}\right\} = \underset{\text{Acetylharnstoff.}}{\left.\begin{matrix}CO\\(C_2H_3O)H\\H_2\end{matrix}\right\}N_2} + HCl.$$

Zur Erkennung des Harnstoffs dient sein Verhalten beim Erhitzen im Glasröhrchen: Er schmilzt, entwickelt reichlich Ammoniak und lässt einen festen Rückstand (Cyanursäure), der erst in viel höherer Temperatur stechend riechende Dämpfe (von Cyansäure) entwickelt und vollständig verschwindet. Ferner ist für Harnstoff charakteristisch sein Verhalten gegen Salpetersäure und Oxalsäure, die ihn aus nicht zu verdünnter Lösung als salpetersaures oder oxalsaures Salz in Krystallen fällen; und endlich das Verhalten gegen salpetersaure Quecksilber(oxyd)lösung, die in der Harnstofflösung einen weissen Niederschlag hervorbringt.

Der Harnstoff geht Verbindungen mit Metalloxyden, Säuren und Salzen ein.

Eine Silberoxydverbindung, $2(CH_4N_2O), 3Ag_2O$, ist ein graues krystallinisches Pulver, das sich in einigen Stunden beim Uebergiessen von frisch gefälltem Silberoxyd mit Harnstofflösung bildet. (Liebig, Ann. 85, 293.) — Quecksilberoxydverbindungen sind von verschiedener Zusammensetzung bekannt: $2(CH_3HgN_2O), Hg_2O$, wird durch Eintragen von Quecksilberoxyd in eine heisse Harnstofflösung dargestellt und scheidet sich entweder sogleich als gelbes Pulver oder nach einiger Zeit in harten Krusten ab. — Eine mit Kali versetzte Harnstofflösung giebt auf Zusatz von Sublimat einen weissen gelatinösen Niederschlag, der nach dem Auswaschen mit siedendem Wasser zusammengebracht zu einem gelblichen körnigen Pulver wird und dann die Zusammensetzung $2(CH_4N_2O), 3Hg_2O$ besitzt. Setzt man statt Sublimat salpetersaures Quecksilber(oxyd) zur kalischen Harnstofflösung und behandelt den Niederschlag eben-

falls mit heissem Wasser, so hat er die Zusammensetzung $\mathrm{\Theta H_4N_2\Theta, 2Hg_2\Theta}$. (Liebig, Ann. 85, 291.)

Von den Verbindungen des Harnstoffs mit Säuren ist der salpetersaure Harnstoff, $\mathrm{\Theta H_4N_2\Theta, NH\Theta_3}$, besonders durch seine Schwerlöslichkeit ausgezeichnet. Eine concentrirte Harnstofflösung erstarrt krystallinisch auf Zusatz concentrirter Salpetersäure; aus verdünnterer Lösung setzen sich gut ausgebildete glänzende Prismen ab; die Verbindung ist schwer löslich in Alkohol und kaltem Wasser, noch weniger in concentrirter Salpetersäure, leichter in kochendem Wasser; bei 140° beginnt sie unter starker Gasentwickelung sich zu zersetzen.

Zur Nachweisung des Harnstoffs in thierischen Flüssigkeiten kann er als salpetersaures Salz gefällt werden. Die Flüssigkeit wird im Wasserbade verdunstet, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen, die alkoholische Lösung wieder im Wasserbade verdunstet und nach dem Aufnehmen in wenig Wasser mit concentrirter Salpetersäure vermischt; bei Gegenwart von Harnstoff scheiden sich leicht erkennbare Krystalle der salpetersauren Verbindung ab. Man hat sich bei dieser Prüfung zu hüten Salpetersäure anzuwenden, die salpetrige Säure enthält, weil dadurch der Harnstoff zersetzt wird. Früher wurde häufig der Harnstoff durch Fällen mit Salpetersäure quantitativ bestimmt, jetzt hat diese Methode genaueren weichen müssen. — Salzsaurer Harnstoff, $\mathrm{\Theta H_4N_2\Theta, HCl}$, entsteht beim Ueberleiten des trocknen Salzsäuregases über Harnstoff; letzterer schmilzt dabei und bildet ein in der Wärme gelbes Oel, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt; die Verbindung zerlegt sich bei 145° mit Lebhaftigkeit in Salmiak und Cyanursäure und wird auch von Wasser oder feuchter Luft zersetzt. — Schwefelsaurer Harnstoff bildet sich bei Digestion der oxalsauren Verbindung mit Gyps und Wasser.

Verbindungen des Harnstoffs mit den fetten Säuren ($\mathrm{\Theta_n H_{2n} \Theta_2}$) und aromatischen Säuren ($\mathrm{\Theta_n H_{2n-8} \Theta_2}$) hat man nicht darstellen können. (Hlasiwetz.)

Sehr gut krystallisirende Verbindungen sind: Der oxalsaure Harnstoff, $\mathrm{2(\Theta H_4N_2\Theta), \Theta_2H_2\Theta_4}$; weisser krystallinischer Niederschlag, löslich in 23 Th. kaltem und in weniger heissem Wasser. Der bernsteinsaure Harnstoff, $\mathrm{2(\Theta H_4N_2\Theta), \Theta_4H_4\Theta_4 + H_2\Theta}$; schöne prismatische, bei 148° schmelzende Krystalle. (Hlasiwetz.) Der gallussaure Harnstoff, $\mathrm{\Theta H_4N_2\Theta, \Theta_7H_6\Theta_5}$; er ist das am besten krystallisirende Harnstoffsalz und schiesst beim Erkalten der warm gemischten Lösungen von 3 Th. Harnstoff und 1 Th. Gallussäure in fast zolllangen Prismen an, die sich schwer in kaltem Wasser lösen und beim Erhitzen schmelzen. (Hlasiwetz.)

Harnstoff und Chlornatrium, $\mathrm{\Theta H_4N_2\Theta, NaCl + H_2\Theta}$. — Glänzende, bei 60° bis 70° schmelzende Krystalle, die beim Verdunsten einer kalt gesättigten Lösung gleicher Molecüle Harnstoff und Kochsalz gewonnen werden. Aus der mit wenig Harnstoff versetzten Kochsalzlösung krystallisirt das Kochsalz beim Verdunsten in Oktaedern. (Werther, J. f. prakt. Chem. 35, 51.)

Harnstoff und Chlorcadmium, $\mathrm{\Theta H_4N_2\Theta, 2CdCl}$. — Man vermischt concentrirte Lösungen von Harnstoff und Chlorcadmium und lässt über Schwefelsäure verdunsten, es setzen sich dann ziemlich grosse Drusen nadelförmiger Krystalle ab, die sich leicht in Wasser, kaum in Alkohol lösen. (Neubauer und Kerner, Ann. 101, 338.)

Harnstoff und salpetersaures Silber, $\mathrm{\Theta H_4N_2\Theta, NAg\Theta_3}$. — Es scheiden sich grosse, glänzende Krystalle dieser Verbindung ab, wenn die concentrirten Lösungen beider Bestandtheile vermischt werden. (Werther.)

Harnstoff mit Quecksilberoxyd und salpetersaurem Quecksilber(oxyd). — Von Liebig (Ann. 85, 294) sind drei Verbindungen beschrieben, deren Zusammensetzung ist:

A. $\mathrm{2\Theta H_4N_2\Theta, 2NHg\Theta_3, 3Hg_2\Theta}$;
B. $\mathrm{2\Theta H_4N_2\Theta, 2NHg\Theta_3, Hg_2\Theta}$;
C. $\mathrm{\Theta H_4N_2\Theta, NHg\Theta_3, Hg_2\Theta}$.

A wird beim Vermischen sehr verdünnter und warmer Lösungen von Harnstoff und salpetersaurem Quecksilber(oxyd) in Form eines ziemlich schnell zusam-

menfallenden, weissen schweren Pulvers erhalten, das unter dem Mikroskop runde, aus kleinen concentrisch gruppirten Nadeln bestehende Körner zeigt. — B bildet feste, aus kleinen glänzenden Tafeln bestehende Krusten. Man giesst zu ihrer Darstellung eine Lösung von krystallisirtem salpetersaurem Harnstoff in eine mässig verdünnte, mit etwas Salpetersäure versetzte Lösung von salpetersaurem Quecksilber(oxyd), bis eine nicht wieder verschwindende Trübung entsteht, von der man filtrirt und das Filtrat dann stehen lässt. Kochendes Wasser entzieht ihr salpetersauren Harnstoff und es bleibt die Verbindung A. — C ist noch nicht frei von A und B erhalten; man setzt zu einer Harnstofflösung eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Quecksilber(oxyd) so lange sich ein Niederschlag bildet und überlässt den weissen Brei an einem 40° bis 50° warmen Orte sich selbst, wo er sich in sechsseitige Blättchen verwandelt.

Zur quantitativen Bestimmung des Harnstoffs im Harne sind verschiedene Methoden in Vorschlag gebracht, von welchen die von Liebig (1853. Ann. 85, 289) angegebene sich in kürzester Zeit ausführen lässt und sehr genaue Resultate liefert: 2 Vol. Harn werden mit 1 Vol. eines Gemisches von gleichen Theilen kalt gesättigter Aetzbaryt- und salpetersaurer Bariumlösung gemischt; man filtrirt von gefälltem schwefelsaurem und phosphorsaurem Barium, misst vom Filtrat 15 Cc. (entsprechend 10 Cc. Harn) ab und tropft zu diesen so lange aus einer Bürette eine titrirte salpetersaure Quecksilber(oxyd)lösung (jeder Cc. derselben zeigt 0,01 Harnstoff an), bis eine herausgenommene Probe durch kohlensaures Natrium gelb gefärbt wird. Sind zu den 10 Cc. Harn z. B. 32 Cc. Quecksilberlösung verbraucht, so enthalten sie 0,32 Gr. Harnstoff. — Der weisse Niederschlag, der im Harn durch die Quecksilberlösung hervorgebracht wird, hat die oben unter A angegebene Zusammensetzung; er wird durch kohlensaures Natrium nicht zersetzt, nicht gelb gefärbt und erst wenn etwas überschüssige Quecksilberlösung hinzugefügt ist, wird dieses durch kohlensaures Natrium zerlegt und die gelbe Färbung der Probe tritt ein. — Bei Bestimmungen, bei welchen es auf die absolute Quantität des Harnstoffs im Harne ankommt, muss das Chlor im Harn durch salpetersaures Silber entfernt werden, weil das Kochsalz die Erscheinung des gelben Niederschlags auf Zusatz von kohlensaurem Natrium verzögert.

Andere Methoden zur Bestimmung des Harnstoffs im Harne sind folgende: Heintz (Pogg. Ann. 66, 114) und Ragsky (Ann. 56, 29) zersetzen den Harnstoff in einer gewogenen und abgedampften Menge Harn durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure in Kohlensäure und Ammoniak, fällen aus der mit Weingeist vermischten Lösung das Ammoniak mit Platinchlorid und berechnen aus der Menge des Platinsalmiaks den Harnstoff. — Bunsen (Ann. 65, 375) erhitzt eine gewogene Menge Harn mit ammoniakalischer Chlorbariumlösung in zugeschmolzenen Röhren mehrere Stunden auf 220° bis 240°, wägt den kohlensauren Baryt, dessen Kohlensäure von Zersetzung des Harnstoffs herrührt, und berechnet daraus die Menge des letztern. — Millon (Ann. 68, 370) versetzt eine gewogene Menge Harn mit einer Mischung von Salpetersäure und salpetersaurem Quecksilber(oxydul) und sammelt die sich entwickelnde Kohlensäure in einem geeigneten Apparat.

§. 167. Gepaarte Harnstoffe. — Die unter diesem Namen zusammengefassten vom Harnstoff sich ableitenden Verbindungen können

in zwei Gruppen getheilt werden: 1) Carbamid, in welchem Wasserstoff durch Säureradicale ersetzt ist; 2) Carbamid, in welchem Wasserstoff durch Alkoholradicale ersetzt ist.

1) Carbamid, in welchem Wasserstoff durch Säureradicale ersetzt ist. — Diese Verbindungen wurden 1854 von Zinin (Ann. 92, 403) und gleichzeitig von Moldenhauer (Ann. 94, 100) entdeckt. Sie werden durch Einwirkung der Säurechlorüre auf Harnstoff dargestellt:

$$\left.\begin{matrix} CO \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 + \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ Cl \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} CO \\ (C_2H_3O)H \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 + HCl;$$

Chloracetyl. Acetylharnstoff.

wenn man auch einen Ueberschuss des Chlorürs anwendet, wird doch nur 1 At. H substituirt, wenigstens ist dieses bei den Chlorüren der einbasischen Säure (mit den Chlorüren der zweibasischen Säuren sind noch keine Versuche angestellt) der Fall.

Es sind krystallisirende Substanzen, die mit Säuren keine Verbindungen einzugehen scheinen, daher nicht von Salpetersäure und Oxalsäure und auch nicht von salpetersaurem Quecksilber(oxyd) gefällt werden, beim Erhitzen in Cyanursäure und ein Amid des im Harnstoff vorkommenden Säureradicals zerfallen:

$$3\,C_3H_6N_2O_2 = C_3H_3N_3O_3 + 3\,C_2H_5NO.$$

Acetylharnstoff. Cyanursäure. Acetamid.

Acetylharnstoff, $C_3H_6N_2O_2$. — Chloracetyl erwärmt sich von selbst mit Harnstoff und bildet nach dem Erhitzen auf 120° eine weisse Masse, die aus heissem Alkohol beim Erkalten in langen, seideglänzenden Nadeln anschiesst. Sie löst sich nicht im Aether, schwer in kaltem Wasser und Weingeist, leichter in den kochenden Flüssigkeiten, schmilzt bei 112° und zersetzt sich in höherer Temperatur in Harnstoff und Acetamid. — Butyrylharnstoff, $C_5H_{10}N_2O_2$. Bei 176° schmelzende, glänzende Blättchen. — Valerylharnstoff, $C_6H_{12}N_2O_2$. Aus heissem Weingeist in dünnen Nadeln krystallisirend und bei 191° schmelzend. — Benzoylharnstoff, $C_8H_3N_2O_2$. Harnstoff wird mit Chlorbenzoyl auf 160° erhitzt und der Rückstand aus heissem Weingeist umkrystallisirt, woraus er in langen Blättern anschiesst. Er löst sich schwer in Weingeist und noch weniger in Wasser und Aether; beim Kochen mit Kali entwickelt er Ammoniak, und im Rückstande ist kohlensaures und benzoesaures Kalium.

Zu diesen Verbindungen müssen noch zwei Derivate der Harnsäure gerechnet werden, Alloxan und Parabansäure, von denen das erstere Mesoxalharnstoff, das zweite Oxalharnstoff ist.

2) Carbamid, in welchem Wasserstoff durch Alkoholradicale substituirt ist. — Diese gepaarten Harnstoffe bilden sich bei ganz ähnlichen Metamorphosen wie der gewöhnliche Harnstoff, wenn statt Ammoniak eine Aminbase — Aethylamin, Anilin u. s. w. — angewandt wird.

Es ist noch nicht versucht, sie aus dem Kohlensäureäther und den Aminbasen darzustellen. — Mit Carbonylchlorür ist nur der Diphenylharnstoff (Carbanilid) hervorgebracht (Hofmann, Ann. 70, 139):

$$2\ \mathrm{Є_6H_7N} + \mathrm{ЄΘCl_2} = \left.\begin{matrix}\mathrm{ЄΘ}\\ \mathrm{(Є_6H_5)_2}\\ \mathrm{H_2}\end{matrix}\right\}\mathrm{N_2} + 2\,\mathrm{HCl}.$$

Anilin. Diphenylharnstoff.

Beim Verdunsten der gemischten Lösungen von schwefelsauren Aminbasen und cyansaurem Kalium entstehen gepaarte Harnstoffe (Hofmann, Ann. 70, 131. Wurtz, Ann. 80, 246):

$$2\left.\begin{matrix}\mathrm{ЄN}\\ \mathrm{K}\end{matrix}\right\}\mathrm{Θ} + \left.\begin{matrix}\mathrm{SΘ_2}\\ \mathrm{(ЄH_6N)_2}\end{matrix}\right\}\mathrm{Θ_2} = 2\left.\begin{matrix}\mathrm{ЄΘ}\\ \mathrm{(ЄH_3)H}\\ \mathrm{H_2}\end{matrix}\right\}\mathrm{N_2} + \left.\begin{matrix}\mathrm{SΘ_2}\\ \mathrm{K_2}\end{matrix}\right\}\mathrm{Θ_2}.$$

Cyansaures Kalium. Schwefelsaures Methylamin. Methylharnstoff.

Die Cyansäureäther mit Ammoniak zusammengebracht liefern einen gepaarten Harnstoff, in welchem 1 At. H durch ein Alkoholradical substituirt ist (Wurtz, Ann. 71, 329):

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{ЄN}\\ \mathrm{Є_2H_5}\end{matrix}\right\}\mathrm{Θ} + \mathrm{NH_3} = \left.\begin{matrix}\mathrm{ЄΘ}\\ \mathrm{(Є_2H_5)H}\\ \mathrm{H_2}\end{matrix}\right\}\mathrm{N_2}.$$

Cyansäure-Aethyläther. Aethylharnstoff.

Lässt man Wasser auf die Cyansäureäther einwirken, so bilden sich Harnstoffe, in welchen 2 At. H durch Alkoholradicale substituirt sind. (Wurtz l. c.) Die Zersetzung geht hier in zwei Phasen vor sich:

$$1.\quad \left.\begin{matrix}\mathrm{ЄN}\\ \mathrm{Є_2H_5}\end{matrix}\right\}\mathrm{Θ} + \mathrm{H_2Θ} = \mathrm{ЄΘ_2} + \left.\begin{matrix}\mathrm{Є_2H_5}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{N};$$

Cyansäure-Aethyläther. Aethylamin.

$$2.\quad \left.\begin{matrix}\mathrm{ЄN}\\ \mathrm{Є_2H_5}\end{matrix}\right\}\mathrm{Θ} + \left.\begin{matrix}\mathrm{Є_2H_5}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{N} = \left.\begin{matrix}\mathrm{ЄΘ}\\ \mathrm{(Є_2H_5)_2}\\ \mathrm{H_2}\end{matrix}\right\}\mathrm{N_2}.$$

Biäthylharnstoff.

Die Gleichung 2 lehrt, dass dieselben Harnstoffe aus den Cyansäureäthern und den Aminbasen sich bilden. (Wurtz, Ann. 80, 346.)

Einige gepaarte Harnstoffe erzeugen sich noch durch andere Reactionen, welche bei den betreffenden Verbindungen angeführt werden.

Man hat verschiedene Verbindungen für gepaarte Harnstoffe gehalten, die ihrer empirischen Formel nach es allerdings sein könnten, deren Bildungsweisen diese Ansicht aber nicht genügend rechtfertigen. Beachtet man namentlich die Entstehung des Harnstoffs aus den Abkömmlingen der Kohlensäure (dem Aether und Chlorür) und aus der Cyansäure, die sich bei dieser Metamorphose wie Carbimid verhält, so scheinen die bei den oben angeführten Reactionen entstehenden Verbindungen unzweifelhaft Harnstoffe zu sein. — Vergleicht man die Eigenschaften des Harnstoffs mit denen der gepaarten Harnstoffe, so

findet man bei letzteren die Fähigkeit sich mit Säuren zu verbinden nicht, oder in geringem Grade. In höherer Temperatur zeigen nur einige gleiche Zersetzung mit dem Harnstoff und zerlegen sich in Cyanursäure und eine Aminbase, sehr viele sind unzersetzt flüchtig; dagegen ist das Verhalten in höherer Temperatur bei Gegenwart wasserfreier Säuren sehr charakteristisch: Harnstoff im Salzsäurestrom erhitzt liefert Cyanursäure und Salmiak, mit Phosphorsäureanhydrid zerfällt er wesentlich in Ammoniak und Cyansäure. Die gepaarten Harnstoffe zerfallen beim Erhitzen in Salzsäuregas oder mit Phosphorsäureanhydrid in einen Cyansäureäther und eine Aminbasis (Limpricht, Ann. 105, 396. Hofmann, Ann. de Ch. et de Ph. 1858. 54, 200):

$$\left.\begin{matrix}ЄΘ\\(Є_2H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\} N_2 + 2\,HCl = \left.\begin{matrix}Є_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\} N, HCl + \left.\begin{matrix}ЄN\\Є_2H_5\end{matrix}\right\} Θ, HCl;$$

Biäthylharnstoff. — Salzsaures Aethylamin. — Salzsaurer Cyansäureäther.

$$\left.\begin{matrix}ЄΘ\\(Є_6H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\} N_2 = Є_6H_7N + \left.\begin{matrix}ЄN\\Є_6H_5\end{matrix}\right\} Θ.$$

Diphenylharnstoff. — Anilin. — Cyansäure-Phenyläther.

Kali zerlegt die gepaarten Harnstoffe in höherer Temperatur in eine Aminbase und Kohlensäure.

Methylharnstoff, $Є_2H_6N_2Θ$. — Lange zerfliessliche Prismen, in deren concentrirter Lösung Salpetersäure einen Niederschlag hervorbringt. — Aethylharnstoff, $Є_3H_8N_2Θ$. In Wasser und Alkohol leicht lösliche Prismen, die sich bei 200° unter Ammoniakentwickelung zersetzen; ihre Lösung mit Salpetersäure im Vacuum verdunstet liefert Krystalle von salpetersaurem Aethylharnstoff. — Amylharnstoff, $Є_6H_{14}N_2Θ$. (Wurtz.)

Bimethylharnstoff, $Є_3H_8N_2Θ$. — Bei 97° schmelzende Krystalle, die sich unzersetzt verflüchtigen, in Wasser und Weingeist leicht lösen und mit Salpetersäure eine Verbindung eingehen. — Biäthylharnstoff, $Є_5H_{12}N_2Θ$. Schöne lange Prismen, die bei 106° schmelzen, bei etwa 250° unzersetzt destilliren und sich in Wasser, Weingeist und Aether leicht lösen. Der Biäthylharnstoff lässt sich aus Cyansäure-Aethyläther mit Wasser und auch aus Cyanuräther darstellen. — Methyl-Aethylharnstoff, $Є_4H_{10}N_2Θ$, aus Methylamin und cyansaurem Aethyläther erhalten, ist zerfliesslich.

Einige gepaarte Harnstoffe werden später angeführt werden: In der Allylgruppe der Allylharnstoff, $Є_4H_8N_2Θ$, und Diallylharnstoff (Sinapolin), $Є_7H_{12}N_2Θ$, in der Phenylgruppe der Phenylharnstoff (Carbanilamid), $Є_7H_8N_2Θ$, der Diphenylharnstoff (Carbanilid), $Є_{13}H_{12}N_2Θ$; man kennt gepaarte Harnstoffe, in welchen der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist, z. B. das Sulfocarbanilid, $Є_{13}H_{12}N_2S$, welches mit Metalloxyden den Schwefel gegen Sauerstoff vertauscht und in Carbanilid übergeht.

Harnstoffe, in welchen mehr als 2 At. H durch Alkoholradicale ersetzt wären, sind noch nicht bekannt. Der Versuch, einen Tetraäthylharnstoff durch Verdunsten einer Lösung von schwefelsaurem Tetraäthylammonium mit cyansaurem Kalium darzustellen, ist von Brüning (Ann. 104, 200) ausgeführt; es entstand jedoch nur kohlensaures Salz, indem die Cyansäure sich unter Wasseraufnahme in Kohlensäure und Ammoniak zerlegte. — Auch der Versuch, durch Erhitzen des gewöhnlichen Harnstoffs mit den Alkoholjodüren die gepaarten Harnstoffe zu erzeugen, hat noch zu keinem Resultate geführt. (Weltzien.)

§. 168*). Biuret, $Є_2H_5N_3Θ_2 + H_2Θ$. — Dieses Zersetzungsproduct des Harnstoffs wurde 1848 von Wiedemann (Ann. 68, 323) entdeckt. Es entsteht bei anhaltendem Erhitzen des Harnstoffs auf 150° bis 170° (§. 166), wobei Ammoniak, kohlensaures Ammonium und Wasser entweichen; der Rückstand wird mit Wasser ausgezogen, mit Bleizucker aus der Lösung die Cyanursäure und dann mit Schwefelwasserstoff das überschüssig hinzugesetzte Blei gefällt. Das Filtrat liefert beim Abdampfen körnige Krystalle des Biurets, die an trockner Luft das Krystallwasser verlieren, sich in Wasser leicht lösen und aus Weingeist in wasserfreien langen Blättchen krystallisiren. In höherer Temperatur zerlegt es sich in Ammoniak und Cyanursäure:

$$3\,Є_2H_5N_3Θ_2 = 2\,Є_3H_3N_3Θ_3 + 3\,NH_3.$$

Von concentrirter Schwefelsäure wird es in der Kälte unzersetzt gelöst, Salpetersäure zerstört es selbst in der Siedhitze nicht. Die Lösung giebt mit keinem Metallsalze einen Niederschlag; mit einer Kupferlösung und überschüssigem Kali versetzt entsteht eine eigenthümliche rothe Färbung.

Allophansäure, $Є_2H_4N_2Θ_3$. — Die Aether dieser Säuren bilden sich beim Einleiten der Cyansäuredämpfe in die Alkohole:

$$\underset{\text{Cyan-säure.}}{2\,ЄNHΘ} + \underset{\text{Weingeist.}}{Є_2H_6Θ} = \underset{\text{Allophansäure-Aethyläther.}}{Є_4H_8N_2Θ_3}.$$

*) Die Constitution der drei in diesem Paragraph beschriebenen Verbindungen kann möglicherweise durch folgende Formeln ausgedrückt werden:

$$\underset{\text{Typus.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N \atop {\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N \atop \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N}};\quad \underset{\text{Biuret.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\\Є''Θ\end{matrix}\right\}N \atop {\left.\begin{matrix}H\\Є''Θ\end{matrix}\right\}N \atop \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}N}};\quad \underset{\text{Trigensäure.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\\Є''Θ\end{matrix}\right\}N \atop {\left.\begin{matrix}H\\Є''Θ\end{matrix}\right\}N \atop \left.\begin{matrix}Є_2H''_4\end{matrix}\right\}N}};\quad \underset{\text{Typus.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N \atop {\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N \atop \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}Θ}};\quad \underset{\text{Allophansaures Barium.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\\Є''Θ\end{matrix}\right\}N \atop {\left.\begin{matrix}H\\Є''Θ\end{matrix}\right\}N \atop \left.\begin{matrix}Ba\end{matrix}\right\}Θ}}.$$

Diese 1830 von Wöhler und Liebig entdeckten Verbindungen wurden Anfangs für die Aether der Cyansäure gehalten, später, 1847, als die Aether einer eigenthümlichen Säure, der Allophansäure, erkannt. (Ann. 58, 260; 59, 291.) Die Säure ist nur in Verbindung mit Metallen, oder in Form zusammengesetzter Aether beständig; versucht man sie aus einem Salz mit einer andern Säure abzuscheiden, so zerlegt sie sich sogleich in Kohlensäure und Harnstoff:

$$C_2H_4N_2O_3 = CH_4N_2O + CO_2.$$

Die Salze in wässriger Lösung zeigen ein ähnliches Verhalten in der Wärme:

$$\underset{\text{Allophan-saures Barium.}}{2\,C_2H_3BaN_2O_3} + H_2O = CBa_2O_3 + CO_2 + \underset{\text{Harnstoff.}}{2\,CH_4N_2O}.$$

Das Bariumsalz, $C_2H_3BaN_2O_3$, wird aus dem Allophansäureäther durch Zusammenreiben mit Barythydrat und Wasser bis zum Verschwinden des Aethers und Stehenlassen des Filtrats bei gewöhnlicher Temperatur in schwer löslichen, harten Krystallrinden gewonnen. Es reagirt alkalisch und entwickelt beim Erhitzen kohlensaures Ammonium, während cyansaures Barium im Rückstande bleibt.

Allophansäure-Aethyläther, $C_2H_3(C_2H_5)N_2O_3$. — Absoluter Alkohol erhitzt sich beim Einleiten von Cyansäuredampf zum Sieden und es setzen sich Krystalle des Allophanäthers ab, die beim Erkalten ihrer heissen weingeistigen Lösung in glänzenden Säulen gewonnen werden. Sie schmelzen beim Erhitzen und verflüchtigen sich dabei an der Luft in weissen Nebeln; beim Erhitzen in einer Retorte auf 300° entweicht Weingeist unter Kochen und es bleibt Cyanursäure; sie lösen sich wenig in kaltem, mehr in kochendem Wasser, schwierig in Weingeist und kaum in Aether. — Allophansäure-Methyläther, $C_2H_3(CH_3)N_2O_3$. (Richardson, Ann. 23, 138.) Lange, farblose Nadeln. — Allophansäure-Amyläther, $C_2H_3(C_5H_{11})N_2O_3$. (Schlieper, Ann. 59, 23.) Fettig anzufühlende Schuppen.

Trigensäure, $C_4H_7N_3O_2$. (Wöhler und Liebig, Ann. 59, 296.) — Cyansäuredampf in stark abgekühlten Aldehyd geleitet bewirkt ein heftiges Aufkochen und Kohlensäureentwickelung und Bildung einer festen, dem calcinirten Borax ähnlichen Masse, welche die Trigensäure enthält:

$$C_2H_4O + 3\,CNHO = C_4H_7N_3O_2 + CO_2.$$

Man löst diesen Rückstand in kochender Salzsäure, aus der beim Erkalten die Trigensäure in kleinen Prismen krystallisirt. Sie sind wenig in Wasser und Weingeist löslich, schmelzen beim Erhitzen und entwickeln alkalische Dämpfe, während Kohle ausgeschieden wird. Die Trigensäure giebt mit Silberlösung und Ammoniak einen pulverigen Niederschlag, $C_4H_6AgN_3O_2$, der unter dem Mikroskop krystallinisch erscheint.

§. 169. Schwefelkohlenstoff, CS_2. — Er wurde 1796 von Lampadius entdeckt und vorzüglich von Berzelius, Zeise und

Debus untersucht. — Der Schwefelkohlenstoff entsteht beim Zusammentreffen von Kohle und Schwefel in höherer Temperatur, wird also aus den Elementen dargestellt, und da er nach verschiedenen Methoden in andere organische Verbindungen (in CCl_4, CCl_4SO_2, CH_4, C_2H_4 u. s. w.) übergeführt werden kann, ist er besonders geeignet, von den Elementen zu den complicirtesten organischen Verbindungen aufzusteigen. — Man füllt eine irdene tubulirte Retorte mit Kohlenstückchen, bringt sie zum Glühen, lässt durch ein in den Tubulus gekittetes Porzellanrohr von Zeit zu Zeit Schwefelstückchen einfallen und verschliesst nach jedesmaligem Zusatz des Schwefels das Porzellanrohr rasch mit einem Stöpsel. Es destillirt unreiner Schwefelkohlenstoff über, der in mit guten Kühlvorrichtungen versehenen Vorlagen aufgefangen und dann durch Rectification aus dem Wasserbade gereinigt wird.

Der Schwefelkohlenstoff ist eine farblose, stark lichtbrechende, sehr bewegliche Flüssigkeit, die unangenehm riecht und kühlend, zugleich scharf schmeckt; sie siedet bei 47°, erstarrt noch nicht bei —52°; ihr specifisches Gewicht ist bei 0° 1,2931, ihre Dampfdichte 2,635 (2,28 berechnet). Er entzündet sich leicht, schon an einer heissen, nicht mehr glühenden Kohle und verbrennt mit blauer Flamme zu Kohlensäure und schwefliger Säure. In Wasser ist er kaum, in Weingeist, Aether, den flüchtigen und fetten Oelen in jedem Verhältniss löslich; er löst mit Leichtigkeit Schwefel und Phosphor. — Leitet man die Dämpfe von Schwefelkohlenstoff über einige rothglühende Metalloxyde, so werden diese unter Kohlensäureentwickelung in Schwefelmetalle verwandelt.

Der Schwefelkohlenstoff bildet mit den Schwefelmetallen Verbindungen, die Trisulfocarbonate; die der Alkalien und alkalischen Erden werden durch Auflösung des Schwefelkohlenstoffs in den Schwefelalkalien erhalten, aus K_2S und CS_2 entsteht $\left.\begin{matrix}CS\\K_2\end{matrix}\right\}S_2$; auch wässriges Kali löst den Schwefelkohlenstoff allmälig und es entsteht dieselbe Verbindung zugleich mit kohlensaurem Kalium:

$$3\,CS_2 + 3\,K_2O = CK_2O_3 + 2\,CK_2S_3.$$

Diese Trisulfocarbonate sind löslich in Wasser und aus ihren Lösungen fällen Metallsalze die unlöslichen Trisulfocarbonate. — Uebergiesst man ein Trisulfocarbonat mit Salzsäure und fügt schnell Wasser hinzu, so scheidet sich am Boden des Gefässes eine rothbraune, ölartige Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch ab, die eigentliche Schwefelkohlenstoffsäure, $\left.\begin{matrix}CS\\H_2\end{matrix}\right\}S_2$, deren entsprechendes Glied bei der Kohlensäure unbekannt ist. Die Aether der Schwefelkohlenstoffsäure (die Trisulfocarbonsäureäther), z. B. $\left.\begin{matrix}CS\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}S_2$, gewinnt man durch Destillation des trisulfocarbonsauren Kaliums mit ätherschwefelsauren Salzen oder den Alkoholchlorüren. — Trisulfocarbonsäure-Methyläther, $C_3H_6S_3$ (Cahours, Ann. 64, 312), ist ein gelbliches Oel von 1,159 spec. Gew. bei 18°, das bei 204° bis 205° siedet, nicht in

Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich ist. Trisulfocarbonsäure-Aethyläther, $C_5H_{10}S_3$ (Debus, Ann. 75, 147), ist ein gelbes Oel, schwerer als Wasser, und siedet zwischen 237° und 240°.

Der Schwefelkohlenstoff wird vom Wasserstoff im Entstehungszustande in eine krystallisirende, bei 150° sublimirende Substanz, CH_2S (Girard, Ann. 100, 306), verwandelt; man übergiesst zu ihrer Darstellung granulirtes Zink mit Schwefelkohlenstoff und verdünnter Salzsäure, lässt etwa 8 Tage stehen, destillirt den unzersetzten Schwefelkohlenstoff mit eingesenktem Thermometer ab, wäscht die zurückbleibende ölige, nach dem Erkalten krystallisirende Substanz mit Wasser und behandelt sie mit wenig Aether, der die Verbindung CH_2S ungelöst lässt. Sie reagirt nicht auf Pflanzenfarben, vereinigt sich nicht mit den Alkalien und wird nicht von ihnen zersetzt, bildet aber mit einigen Salzen — salpetersaurem Silber, Platinchlorid u. s. w. — krystallisirende Verbindungen.

Brom und Jod lösen sich in Schwefelkohlenstoff, ohne auf ihn einzuwirken. — Trocknes Chlorgas, mit welchem man den Schwefelkohlenstoff einige Wochen bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt, zersetzt ihn in Chlorschwefel und eine gelbe, heftig riechende, in Wasser unlösliche, bei etwa 70° siedende Flüssigkeit, von der Zusammensetzung $CSCl_2$; sie ist Carbonylchlorür, dessen Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist. (Kolbe, Ann. 45, 53.) — Werden die Dämpfe von trocknem Schwefelkohlenstoff und Chlor gleichzeitig durch ein rothglühendes Rohr geleitet, so entsteht ein Gemenge von Chlorschwefel und dem Chlorkohlenstoff, CCl_4. — In Berührung mit feuchtem Chlorgas bilden sich Krystalle von der Zusammensetzung CCl_4SO_2, welche bei der methylschwefligen Säure beschrieben sind.

Die Sulfocarbaminsäure, $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\\CS\end{matrix}\right\}N\\ \left.\begin{matrix}\\H\end{matrix}\right\}S\end{matrix}\right.$ (Zeise 1824. Debus, Ann. 75, 26), ist ein farbloses eigenthümlich riechendes Oel, das man aus dem Ammoniumsalz durch Uebergiessen mit Wasser und etwas verdünnter Schwefelsäure abscheidet; es zersetzt sich beim Aufbewahren, selbst in wässriger Lösung, in Sulfocyansäure, Cyansäure, Schwefelwasserstoff u. s. w. Das Ammoniumsalz, $CH_2(NH_4)NS_2$, bildet sich, wenn überschüssiger Schwefelkohlenstoff mit einer schwachen Lösung von Ammoniak in absolutem Weingeist längere Zeit stehen bleibt; zuerst setzen sich kleine Krystalle von trisulfocarbonsaurem Ammonium, dann lange gelbe Nadeln von sulfocarbaminsaurem Ammonium ab, die in Wasser leicht, in Weingeist weniger löslich sind und aus dessen Lösung mehrere Metallsalze sulfocarbaminsaure Salze fällen.

§. 170. Es sind zahlreiche vom Schwefelkohlenstoff derivirende Verbindungen bekannt, die zusammengesetzt sind wie die Aether der Kohlensäure, in welchen ein Theil des Sauerstoffs durch Schwefel substituirt ist. Man nennt die Verbindungen, welche 1 S enthalten, Sulfo-

carbonate, die, welche 2 S enthalten, Disulfocarbonate und die mit 3 S Trisulfocarbonate. (§. 169.) Am ausführlichsten sind die Aethylverbindungen (von Zeise, Dessains, Debus u. A.) untersucht, deren Beschreibung hier vorangestellt wird.

Beim Zusammentreffen von weingeistigem Kali mit Schwefelkohlenstoff entsteht das Kaliumsalz der Aethyl-Disulfocarbonsäure oder Xanthogensäure, $C_3H_6OS_2$. (Zeise 1822.) Vermischt man die Lösung dieses Salzes in der Kälte mit verdünnter Schwefelsäure, so scheidet sich die Xanthogensäure ölig ab, sie wird mit kaltem Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Die Xanthogensäure ist ein durchsichtiges, fast farbloses Oel, leicht verdampfbar, von starkem eigenthümlichem Geruch; sie ist unlöslich in Wasser und zersetzt sich schon bei 24⁰ in Weingeist und Schwefelkohlenstoff:

$$C_3H_6OS_2 = C_2H_6O + CS_2.$$

Die Xanthogensäure zerlegt die kohlensauren Alkalien. — Die Kaliumverbindung, $C_3H_5KOS_2$, scheidet sich in farblosen, seideglänzenden Nadeln ab, wenn man in absolutem Alkohol kaustisches Kali löst und Schwefelkohlenstoff hinzufügt; sie löst sich in Weingeist und Wasser, nicht in Aether, und ihre Lösung giebt mit den meisten Metallsalzen Niederschläge. (Zeise.) Das Bleisalz, $C_3H_5PbOS_2$, krystallisirt in farblosen, in Wasser, Aether und kaltem Weingeist unlöslichen, in heissem Weingeist löslichen Nadeln; beim Kochen mit Wasser oder Uebergiessen mit Kali wird es unter Abscheidung von Schwefelblei zersetzt. Zur Darstellung dieses Salzes wird eine weingeistige Kalilösung mit äquivalenten Mengen Schwefelkohlenstoff und Bleioxydhydrat vermischt und unter öfterem Umschütteln 6 bis 8 Stunden stehen gelassen, dann vom ausgeschiedenen Schwefelblei filtrirt und das Filtrat mit Wasser vermischt, so lange noch milchige Trübung eintritt; nach einigen Minuten wird die Flüssigkeit klar unter Abscheidung des xanthogensauren Bleies. (Debus, Ann. 72, 2.)

Der Aethyläther der Xanthogensäure, $C_3H_5(C_2H_5)OS_2$, wird durch Vermischen weingeistiger Lösungen von Chloräthyl und xanthogensaurem Kalium nach 5- bis 6tägigem Stehenlassen der Mischung und Fällen mit Wasser, als farbloses, stark lichtbrechendes Liquidum gewonnen. Es riecht eigenthümlich nach Knoblauch und Schwefel, besitzt das spec. Gew. 1,07, siedet bei 200⁰, löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. — Von Schwefelkalium wird dieser Aether in Mercaptan und xanthogensaures Kalium:

$$C_3H_5(C_2H_5)OS_2 + KHS = C_3H_5KOS_2 + C_2H_6S,$$

von Kali in Mercaptan und äthyl-sulfocarbonsaures Kalium:

$$C_3H_5(C_2H_5)OS_2 + KHO = \underset{\text{Aethyl-sulfocarbonsaures Kalium.}}{C_3H_5KO_2S} + C_2H_6S,$$

von weingeistigem Ammoniak in Schwefeläthyl, Schwefelammonium und Xanthogenamid:

$$2\,C_3H_5(C_2H_5)OS_2 + 2\,NH_3 = H_2S + C_4H_{10}S + \underset{\text{Xanthogenamid.}}{2\,C_3H_7NOS},$$

zerlegt. (Debus, Ann. 75, 125.)

Xanthogenamid, C_3H_7NOS. (Debus, Ann. 72, 11; 75, 128; 82, 253.) — In die weingeistige Lösung des Xanthogensäureäthers wird Ammoniakgas geleitet, nach 24 Stunden das Schwefeläthyl und Schwefelammonium abdestillirt und der Rückstand im Wasserbade verdunstet, wobei grosse, vierseitige, rhombische Pyramiden des Xanthogenamids erhalten werden. Die Krystalle sind farblos, schmelzen bei 36°, lösen sich ziemlich schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether; die Lösungen werden von den Oxyden des Bleies, Silbers und Quecksilbers unter Abscheidung der Schwefelmetalle zersetzt und von Platinchlorid und Sublimat gefällt. Wird zur weingeistigen Lösung des Xanthogenamids neutrales Kupferchlorid gefügt, so wird sie roth, dann farblos, scheidet Schwefel ab und giebt beim Verdunsten diamantglänzende Krystalle einer Verbindung von Kupferchlorür mit Xanthogenamid, C_3H_7NOS, Cu_2Cl, und später lange weisse Nadeln von der Zusammensetzung $C_6H_{10}N_2O_2S$. Mit dem Kupferchlorür geht das Xanthogenamid in mehreren Verhältnissen Verbindungen ein, in welchen auf 1 Molecül Kupferchlorür 2, 3 und 4 Molecüle Xanthogenamid enthalten sind und welche in Krystallen gewonnen werden, wenn man die mit 1, 2 und 3 Molecülen Xanthogenamid vermischten weingeistigen Lösungen der Verbindung C_3H_7NOS, Cu_2Cl verdunsten lässt.

Das Xanthogenamid zerlegt sich beim Kochen mit Barythydrat in Weingeist und Sulfocyansäure:

$$C_3H_7NOS = C_2H_6O + \underset{\text{Sulfocyansäure.}}{CNHS.}$$

Bei trockner Destillation spaltet es sich in Mercaptan und Cyanursäure:

$$3\,C_3H_7NOS = 3\,C_2H_6S + \underset{\text{Cyanursäure.}}{C_3H_3N_3O_3.}$$

Wird Xanthogenamid in Wasser vertheilt und salpetrige Säure hindurchgeleitet, so zerlegt es sich damit in Wasser, Schwefel, Stickoxydul und dieselbe Verbindung $C_6H_{10}N_2O_2S$, welche bei Einwirkung des Kupferchlorids auf Xanthogenamid entsteht:

$$2\,C_3H_7NOS + N_2O_3 = C_6H_{10}N_2O_2S + 2\,H_2O + S + N_2O.$$

Die Verbindung $C_6H_{10}N_2O_2S$, welche von Debus den Namen Oxysulfocyansäureäther erhalten hat, krystallisirt in Nadeln, löst sich in Wasser und Weingeist, schmilzt unter 100°, verflüchtigt sich in höherer Temperatur theilweise unzersetzt und verdampft auch beim Kochen seiner weingeistigen und wässrigen Lösung. Mehrere Stunden mit Barythydrat gekocht zerlegt sie sich in Weingeist, Kohlensäure, Schwefel und Ammoniak. Ueber ihre Constitution geben die vorliegenden Untersuchungen noch keinen Aufschluss.

Wir finden zu den bisher beschriebenen Verbindungen, Abkömmlingen der Xanthogensäure, correspondirende Glieder in der eigentlichen Kohlensäuregruppe, wie die folgende Zusammenstellung der Formel erkennen lässt:

$\left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\}O$; $\left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\}O$	$\left.\begin{array}{l}C_2{}'H_5\\C''O\end{array}\right\}O$, $\left.\begin{array}{l}C''O\\K\end{array}\right\}O$	$\left.\begin{array}{l}C_2{}'H_5\\C''O\end{array}\right\}O$. $\left.\begin{array}{l}C''O\\C_2{}'H_5\end{array}\right\}O$	$\left.\begin{array}{l}H\\H\\H\end{array}\right\}N$; $\left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\}O$	$\left.\begin{array}{l}H\\H\\C''O\end{array}\right\}N$. $\left.\begin{array}{l}C''O\\C_2{}'H_5\end{array}\right\}O$
Typus.	Aethylkohlensaures Kalium.	Kohlensäure-Aethyläther.	Typus.	Carbaminsäure-Aethyläther.
$\left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\}O$; $\left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\}S$	$\left.\begin{array}{l}C_2{}'H_5\\C''S\end{array}\right\}O$, $\left.\begin{array}{l}C''S\\K\end{array}\right\}S$	$\left.\begin{array}{l}C_2{}'H_5\\C''S\end{array}\right\}O$. $\left.\begin{array}{l}C''S\\C_2{}'H_5\end{array}\right\}S$	$\left.\begin{array}{l}H\\H\\H\end{array}\right\}N$; $\left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\}O$	$\left.\begin{array}{l}H\\H\\C''S\end{array}\right\}N$. $\left.\begin{array}{l}C''S\\C_2{}'H_5\end{array}\right\}O$
Typus.	Xanthogens. Kalium.	Xanthogens. Aethyläther.	Typus.	Xanthogenamid.

Die Aehnlichkeit zwischen beiden Reihen besteht nicht nur in den Formeln, sondern zeigt sich auch bei vielen Bildungen und Zersetzungen. Durch Eintritt von Schwefel werden die Verbindungen beständiger; z. B. die Aethylkohlensäure zerlegt sich in ungebundenem Zustande sogleich in Kohlensäure und Weingeist, die Xanthogensäure erst in höherer Temperatur in Schwefelkohlenstoff und Weingeist. Häufig wird durch diese grössere Beständigkeit der Schwefel enthaltenden Verbindungen die Uebereinstimmung in den Reactionen etwas verdeckt; z. B. Xanthogenamid zerlegt sich beim Kochen mit Barythydrat in Weingeist und Sulfocyansäure, Carbaminsäure-Aethyläther aber in Weingeist, Kohlensäure und Ammoniak; man kann annehmen, dass der Carbaminsäure-Aethyläther zuerst wirklich in Weingeist und Cyansäure zerlegt wird, diese mit Wasser sich jedoch sogleich in Kohlensäure und Ammoniak umsetzt; in Formeln:

$$\underset{\text{Xanthogenamid.}}{C_3H_7NOS} = C_2H_6O + \underset{\text{Sulfocyansäure.}}{CNHS}.$$

$$\underset{\text{Carbaminsäure-Aethyläther.}}{C_3H_7NO_2} = C_2H_6O + \underset{\text{Cyansäure.}}{CNHO}.$$

$$\overbrace{CNHO + H_2O = NH_3 + CO_2}.$$

Eine vorhin nicht erwähnte merkwürdige Metamorphose erleiden die xanthogensauren Salze durch Jod:

$$2\,C_3H_5KOS_2 + 2\,J = 2\,KJ + C_6H_{10}O_2S_4.$$

Wir müssen gestehen, dass uns die Constitution der Verbindung $C_6H_{10}O_2S_4$, von Debus Aethyl-Bioxysulfocarbonat genannt, noch unbekannt ist und es daher auch an einem passenden Namen für dieselbe fehlt. Man bereitet sie aus dem xanthogensauren Blei, das in Weingeist vertheilt und so lange mit Jod versetzt wird, bis die braune Jodfarbe nicht mehr verschwindet; man filtrirt vom ausgeschiedenen Jodblei, vermischt mit dem gleichen Volumen Wasser, lässt 12 Stunden stehen und reinigt die dann ausgeschiedenen Krystalle des Aethyl-Bioxysulfocarbonats durch Umkrystallisiren. — Es krystallisirt in glänzend weissen, nicht unangenehm riechenden Prismen, schmilzt bei 28° und erstarrt nach einiger Zeit wieder krystallinisch, bleibt aber flüssig,

wenn es bis 100° erwärmt wurde; bei 210° zerlegt es sich in Schwefel, Schwefelkohlenstoff, Kohlenoxyd, Xanthogensäureäther und Aethyl-Sulfocarbonsäure-Aethyläther:

$$C_6H_{10}O_2S_4 = C_3H_5(C_2H_5)OS_2 + C_3H_5(C_2H_5)O_2S + CO + CS_2 + 3S.$$

Xanthogensäure-Aethyläther. Aethyl-Sulfocarbonsäure-Aethyläther.

Von Aether und Weingeist wird es leicht, von Wasser nicht gelöst. — Die weingeistige Lösung wird von Ammoniakgas unter Abscheidung von Schwefel in xanthogensaures Ammonium und Xanthogenamid zerlegt; weingeistiges Kali zersetzt es mit Heftigkeit in xanthogensaures Kalium, Kohlensäure, Weingeist und Schwefel; Kaliumsulfhydrat bildet unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Fällung von Schwefel ebenfalls xanthogensaures Kalium. (Debus l. c.)

Mit der Aethyl-Disulfocarbonsäurereihe läuft die Aethyl-Sulfocarbonsäurereihe parallel; die Verbindungen dieser Reihe enthalten 1 At. O, wo in den Verbindungen jener 1 At. S vorkommt. — Zur Darstellung der Aethyl-Sulfocarbonsäureverbindungen benutzt man die Aethyl-Disulfocarbonsäureverbindungen; zwei hierauf bezügliche Reactionen sind schon vorhin angegeben: Aethyl-Disulfocarbonsäure- (Xanthogensäure-) Aether bildet mit Kalihydrat äthyl-sulfocarbonsaures Kalium und unter den Producten der trocknen Destillation des Aethyl-Bioxysulfocarbonats kommt Aethyl-Sulfocarbonsäure-Aethyläther vor.

Das Kaliumsalz der Aethylsulfocarbonsäure, $C_3H_5KO_2S$, krystallisirt in prismatischen Krystallen aus einer Mischung des Xanthogensäureäthers mit weingeistigem Kali; zur Reinigung löst man sie in wenig Weingeist von 20° und lässt sie bei 0° wieder herauskrystallisiren. Dieselbe Verbindung bildet sich beim Einleiten von Kohlensäure in eine alkoholische Lösung des Kaliummercaptids ($C_2H_5KS + CO_2 = C_3H_5KO_2S$. Chancel). Dieses Kaliumsalz löst sich leicht in Wasser und Weingeist, wird aber beim Kochen der Lösungen in kohlensaures Salz, Weingeist und Schwefelwasserstoff zersetzt. — Die Aethyl-Sulfocarbonsäure lässt sich nicht isoliren; wird ein Salz derselben mit einer Säure übergossen, so zerlegt es sich in ein Salz der zugefügten Säure, Weingeist, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff. — Das Blei- und Silbersalz der Aethyl-Sulfocarbonsäure erhält man in Form weisser Niederschläge auf Zusatz von Bleizucker oder salpetersaurem Silber zur Lösung des Kaliumsalzes. — Der Aethyl-Sulfocarbonsäure-Aethyläther, $C_3H_5(C_2H_5)O_2S$, kommt unter den Destillationsproducten des Aethyl-Bioxysulfocarbonats vor. Er ist eine farblose, angenehm ätherartig riechende, das Licht stark brechende Flüssigkeit, siedet bei 161° bis 162° und besitzt bei 1° das spec. Gew. 1,032. Mit weingeistigem Kaliumsulfhydrat zerlegt er sich in Mercaptan und äthylsulfocarbonsaures Kalium, mit weingeistigem Kali in Weingeist, kohlensaures Kalium und Kaliumsulfhydrat, und dieses setzt sich mit noch einem unzersetzten Theile des Aethers in Mercaptan und äthyl-sulfocarbonsaures Kalium um.

Das Kaliumsalz der Aethyl-Sulfocarbonsäure wird in weingeistiger Lösung durch Jod auf ähnliche Weise zersetzt, wie das Kaliumsalz der Aethyl-Disulfocarbonsäure:

$$2\,C_3H_5KO_2S + 2\,J = 2\,KJ + C_6H_{10}O_4S_2.$$

Die Verbindung $C_6H_{10}O_4S_2$ scheidet sich auf Zusatz von Wasser zur alkoholischen Lösung als Oel ab, welches nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen im luftleeren Raume vollkommen farblos ist, sich leicht in Weingeist und Aether, nicht in Wasser löst und bei der Destillation zersetzt wird. Die alkoholische Lösung wird von Kali in Schwefel, Schwefelkalium und äthyl-sulfocarbonsaures Kalium, von wässrigem Ammoniak in nicht näher untersuchte Producte zerlegt. Leitet man aber durch die ätherische Lösung Ammoniakgas, so scheidet sich Schwefel aus; bei der Destillation im Wasserbade geht mit dem Aether Schwefelammonium über und es bleibt ein Gemenge von Allophansäureäther mit einem gelben Oel, das wahrscheinlich ein Mehrfach-Schwefeläthyl ist. Die Gleichung für diese Zersetzung ist:

$$C_6H_{10}O_4S_2 + 2\,NH_3 = \underset{\text{Allophansäure-äther.}}{C_4H_8N_2O_3} + C_2H_6S + S + H_2O.$$

(Debus l. c.)

Die typische Ableitung der Aethyl-Sulfocarbonsäureverbindungen ist folgende:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O \atop \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O \;; \qquad \begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_2H_5\\ \overset{\prime\prime}{CS}\end{matrix}\right\}O\\ \left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{CS}\\ K\end{matrix}\right\}O\end{matrix} \;; \qquad \begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_2H_5\\ \overset{\prime\prime}{CS}\end{matrix}\right\}O\\ \left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{CS}\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}O\end{matrix}.$$

Aethyl-sulfocarbonsaures Kalium. — Aethyl-Sulfocarbonsäure-Aether.

Für die Verbindung $C_6H_{10}O_4S_2$ wagen wir noch nicht eine rationelle Formel aufzustellen.

Mit den in diesem Paragraph beschriebenen Aethylverbindungen zeigen die homologen die grösste Aehnlichkeit; es wird daher genügen, nur einige Eigenschaften anzuführen:

Methyl-Disulfocarbonsäure oder Methylxanthogensäure, $C_2H_4OS_2$, ist nicht im isolirten Zustande bekannt; das Kaliumsalz bildet sich beim Zusammentreffen von Holzgeist, Kalihydrat und Schwefelkohlenstoff. Jod erzeugt die Verbindung $C_4H_6O_2S_4$, die in der Wärme den Methylxanthogensäure-Methyläther, $C_2H_3(CH_3)OS_2$, liefert, dieser siedet bei 170° bis 172° und besitzt bei 15° das spec. Gew. 1,143.

Amyl-Disulfocarbonsäure oder Amylxanthogensäure, $C_6H_{12}OS_2$, ist ein gelbes, widerlich riechendes Oel; das Kaliumsalz, $C_6H_{11}KOS_2$, besteht aus krystallinischen Schuppen und giebt mit Jod die ölförmige Verbindung $C_{12}H_{22}O_2S_4$, die bei der Destillation unter anderen Producten den Amylxanthogensäure-Amyläther, $C_6H_{11}(C_5H_{11})OS_2$, übergehen lässt.

Cetyl-disulfocarbonsaures Kalium, $C_{17}H_{33}K\Theta S_2$, ist ein krystallinisches Pulver.

Cyangruppe.

§. 171. Das einatomige Radical CN ($\overset{'''}{N} - \overset{''''}{C} = 1$) gehört, wie das Carbonyl, zu den einfachsten Radicalen der organischen Chemie, es ist die einfachste zwischen Stickstoff und Kohlenstoff mögliche Vereinigung, und Verbindungen des Cyans können unmittelbar aus den Elementen erzeugt werden. Das Cyan besitzt in vielen seiner Verbindungen sehr geringe Beständigkeit, es zersetzt sich leicht mit den Elementen anderer Verbindungen, und namentlich zeigt sich das Bestreben des Stickstoffs, mit Wasserstoff Ammoniak zu bilden; ferner ist die Neigung des Cyans bemerkenswerth, durch Verschmelzung mehrerer Molecüle ein mehratomiges Radical zu bilden (z. B. $\overset{'}{CN}$, in Cyansäure und gasförmigem Chlorcyan, geht in $C_3\overset{'''}{N_3}$, in Cyanursäure und festes Chlorcyan über) und mit Metallen sich zu (sogenannten gepaarten) Radicalen zu vereinigen.

Aus den Zersetzungen der hauptsächlichsten Cyanverbindungen lassen sich verschiedene Gruppirungen ihrer Elemente rechtfertigen, je nachdem man die eine oder andere Reihe der Metamorphosen bei Aufstellung der rationellen Formel berücksichtigt. Als eigentliche Cyanverbindungen, also als Verbindungen des Radicals CN betrachtet, erhalten sie die folgenden typischen Formeln:

$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$;	$\left.\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\right\}$,	$\left.\begin{matrix}CN\\CN\end{matrix}\right\}$,	$\left.\begin{matrix}CN\\Cl\end{matrix}\right\}$,	$\left.\begin{matrix}CN\\Br\end{matrix}\right\}$,	$\left.\begin{matrix}CN\\J\end{matrix}\right\}$.
Typus.	Cyanwasserstoff.	Cyan.	Cyanchlorür.	Cyanbromür.	Cyanjodür.
$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$;	$\left.\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\right\}\Theta$.	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S$;	$\left.\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\right\}S$.	$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$;	$\left.\begin{matrix}CN\\H\\H\end{matrix}\right\}N$.
Typus.	Cyansäure.	Typus.	Sulfocyansäure.	Typus.	Cyanamid.

Das Cyan zeigt hier grosse Aehnlichkeit mit dem Chlor, Brom und Jod, wie eine Zusammenstellung, z. B. mit den entsprechenden Chlorverbindungen, sogleich erkennen lässt:

$\left.\begin{matrix}CN\\CN\end{matrix}\right\}$;	$\left.\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\right\}$,	$\left.\begin{matrix}CN\\K\end{matrix}\right\}$,	$\left.\begin{matrix}CN\\J\end{matrix}\right\}$,	$\left.\begin{matrix}CN\\K\end{matrix}\right\}\Theta$.
Cyan.	Cyanwasserstoff.	Cyankalium.	Cyanjodür.	Cyansaures Kalium.
$\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}$;	$\left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}$,	$\left.\begin{matrix}Cl\\K\end{matrix}\right\}$,	$\left.\begin{matrix}Cl\\J\end{matrix}\right\}$,	$\left.\begin{matrix}Cl\\K\end{matrix}\right\}\Theta$.
Chlor.	Chlorwasserstoff.	Chlorkalium.	Chlorjodür.	Unterchlorigsaures Kalium.

Nach einigen Bildungen und Zersetzungen jedoch kann das freie Cyan, C_2N_2, als das Nitril der Oxalsäure:

$$\underset{\text{Oxalsaures Ammonium.}}{C_2(NH_4)_2\Theta_4} - 4H_2\Theta = C_2N_2;$$

die Cyanwasserstoffsäure, CNH, als das Nitril der Ameisensäure:

$$\mathrm{CH(NH_4)O_2 - 2H_2O = CNH};$$

Ameisensaures Ammonium.

[die Cyanwasserstoffsäure ist also das niedrigste Glied der Nitrile:

CHN — Formonitril, Cyanwasserstoff,
$\mathrm{C_2H_3N}$ — Acetonitril, Cyanmethyl,
$\mathrm{C_3H_5N}$ — Propionitril, Cyanäthyl,

u. s. w.];

die Cyansäure, CNHO, als das Imid der Kohlensäure, $\left.\begin{matrix}\mathrm{C\overset{\prime\prime}{O}}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{N}$, betrachtet werden.

Cyan, Cyanwasserstoff und Cyansäure zeigen dann in der Regel das Verhalten eines Nitrils oder Imids, wenn der Stickstoff des Radicals CN Gelegenheit findet durch Vereinigung mit Wasserstoff Ammoniak zu bilden:

$$\mathrm{C_2N_2 + 4H_2O = C_2H_2O_4 + 2NH_3};$$

Oxalsäure.

$$\mathrm{CNH + 2H_2O = CH_2O_2 + NH_3};$$

Ameisensäure.

$$\mathrm{CNHO + H_2O = CO_2 + NH_3}.$$

Kohlensäure.

§. 172. Cyan, $\left.\begin{matrix}\mathrm{CN}\\ \mathrm{CN}\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}\mathrm{Cy}\\ \mathrm{Cy}\end{matrix}\right\}$. — Es wurde 1814 von Gay-Lussac entdeckt. — Stickstoff und Kohlenstoff vereinigen sich selbst in hoher Temperatur nicht zu Cyan, erst durch Vermittelung eines dritten Stoffes geschieht dieses; wird z. B. über ein glühendes Gemenge von Kohle und kohlensaurem Kalium Stickgas geleitet, so bildet sich Cyankalium, oder leitet man über glühende Kohlen Ammoniakgas, so entsteht Cyanammonium. Cyankalium wird in grosser Menge beim Glühen von kohlensaurem Kalium mit stickstoffhaltigen organischen Substanzen oder mit stickstoffhaltiger Kohle gewonnen; Kalium mit denselben Stoffen erhitzt erzeugt dasselbe Salz. Der Stickstoff der Salpetersäure kann zur Bildung von Cyan dienen; man erhält ein blausäurehaltiges Destillat, wenn stickstofffreie Substanzen — Zucker, Fette — mit verdünnter Salpetersäure destillirt werden, und ein Gemenge von Weinstein und Salpeter enthält nach dem Verpuffen immer cyansaures Salz. — Eine interessante Entstehungsweise des Cyans, der zufolge das Cyan als Nitril der Oxalsäure erscheint, ist die aus oxalsaurem Ammonium oder Oxamid beim Erhitzen.

Gasförmiges Cyan stellt man dar durch Erhitzen des trocknen Cyanquecksilbers in einer kleinen Retorte; man leitet es mittelst eines am Halse der Retorte befestigten Gasleitungsrohrs unter eine mit Quecksilber — nicht mit Wasser, weil es davon absorbirt wird — gefüllte Glocke. Nach Zersetzung alles Cyanquecksilbers bleibt in der Retorte

eine schwarze, der Kohle gleichende Substanz, welche man **Paracyan** genannt hat; sie verwandelt sich in sehr hoher Temperatur in gasförmiges Cyan, woraus man schliesst, dass sie mit dem Cyan gleiche procentische Zusammensetzung, aber ein höheres Molecülargewicht hat.

Das Cyan ist ein farbloses Gas, von eigenthümlichem, an Blausäure erinnerndem Geruche und von 1,801 spec. Gew.; angezündet verbrennt es mit purpurfarbener Flamme zu Kohlensäure und Stickgas; Wasser absorbirt sein $4\frac{1}{2}$faches, Weingeist sein 23faches Volumen des Gases. Bei einer Kälte von — 25^0 bis — 30^0, oder bei einem Drucke von 2,7 Atmosphären bei 0^0 condensirt es sich zu einer farblosen Flüssigkeit, deren spec. Gew. bei + 17^0 0,866 ist und deren spec. Vol. sich daraus zu 30,0 bei etwa 39^0 über dem Siedepunkt berechnet; in noch niedrigerer Temperatur erstarrt das Cyan zu einer bei — 34^0 schmelzenden Masse.

Die wässrige und weingeistige Lösung des Cyans bräunen und zersetzen sich sehr leicht; es scheidet ein schwarzer Körper, Azulmsäure ($C_2N_2, 2H_2O$?), ab, und in der Lösung sind Kohlensäure, Oxalsäure, Blausäure, Ammoniak und Harnstoff.

Kalium in Cyangas erhitzt wird zu Cyankalium, kohlensaures Kalium liefert bei gleicher Behandlung Cyankalium und cyansaures Kalium. — Trocknes Chlor und Cyan wirken auch im Sonnenlichte nicht auf einander, im feuchten Zustande entsteht ein öliges, oft mit Krystallen gemengtes Product.

Das Cyan vermag nicht, wie Chlor, Brom und Jod, Wasserstoff aus einer organischen Verbindung zu eliminiren und an dessen Stelle zu treten; bringt man es z. B. mit Anilin zusammen, so bildet sich kein Substitutionsproduct, sondern 2 Mol. Anilin vereinigen sich mit 1 Mol. Cyan zu Cyananilin:

$$C_2N_2 + \underset{\text{Anilin.}}{2\,C_6H_7N} = \underset{\text{Cyananilin.}}{C_{14}H_{14}N_4}.$$

Feuchtes Cyan und Schwefelwasserstoff bilden zwei Verbindungen: C_2N_2, H_2S, wenn das erste, und $C_2N_2, 2H_2S$, wenn das zweite Gas im Ueberschuss ist. C_2N_2, H_2S (Flaveanwasserstoffsäure) bildet gelbe, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Krystalle. $C_2N_2, 2H_2S$ (Rubeanwasserstoffsäure) schiesst in orangefarbenen, in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser, in Alkohol und Aether leichter löslichen Krystallen an. — Beide Verbindungen nehmen beim Kochen mit Alkalien Wasser auf und zerfallen in Oxalsäure, Ammoniak und Schwefelwasserstoff. Das Cyan als Nitril der Oxalsäure genommen lässt die Verbindung $C_2N_2, 2H_2S$ als Oxamid ($C_2H_4N_2O_2$) erscheinen, in welchem der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt wäre, und die Bildung dieser Verbindung hätte grosse Aehnlichkeit mit der des Sulfobenzamids durch Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Benzonitril.

Das Molecül des Cyans ist hier doppelt so gross genommen, als es gewöhnlich geschieht. Gründe dafür sind, dass C_2N_2 einer Condensation auf 2 Vol., CN dagegen einer Condensation auf nur 1 Vol. entspricht, die erste Condensation aber bei allen organischen Verbindungen beobachtet ist; dass das isolirte gasförmige Cyan ein indifferenter Körper ist und keineswegs die Eigenschaften des Radicals CN besitzt, sich z. B. nicht mit trocknem Chlor zu Chlorcyan verbindet. Man kann auch gegen die Ansicht, dass das gasförmige Cyan das Radical CN

sei, ähnliche Gründe anführen, wie gegen die Annahme, dass die Kohlenwasserstoffe Methyl, Aethyl u. s. w. die Alkoholradicale seien; bei diesen ist besonderer Werth auf die Existenz der sogenannten Doppelradicale, z. B. Methyl-Aethyl, $\left.\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\right\}$, gelegt, die keine Halbirung ihrer Formel zulassen, und da die sogenannten Alkoholradicale, z. B. $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}$, Glieder derselben Reihe sind, so ist auch bei ihnen die Halbirung der Formel nicht gestattet. Den Doppelradicalen correspondirende Cyanverbindungen, in welchen also 1 At. CN des Gases $\left.\begin{matrix}CN\\CN\end{matrix}\right\}$ durch einen ähnlichen Körper ersetzt ist, sind die Verbindungen $\left.\begin{matrix}CN\\Cl\end{matrix}\right\}$, $\left.\begin{matrix}CN\\Br\end{matrix}\right\}$, $\left.\begin{matrix}CN\\J\end{matrix}\right\}$, obgleich sie dem $\left.\begin{matrix}CN\\CN\end{matrix}\right\}$ keineswegs so gleichen, wie $\left.\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\right\}$ der Verbindung $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}$; dieses hat seinen Grund darin, dass Cl, Br, J in ihren Eigenschaften bedeutend von CN abweichen, bei Weitem mehr als CH_3 von C_2H_5.

§. 173. **Cyanwasserstoffsäure, Blausäure,** $\left.\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}$. — Die wässrige Säure wurde 1782 von Scheele, die wasserfreie Säure 1809 von Ittner in Dampfform und 1811 von Gay-Lussac als Flüssigkeit dargestellt; Letzterer bestimmte 1815 ihre Zusammensetzung.

Cyan vereinigt sich nicht direct mit dem Wasserstoff zu Blausäure. Zu ihrer Darstellung zersetzt man Cyanmetalle mit Säuren:

$$CNK + HCl = CNH + KCl;$$

auch bildet sie sich zuweilen bei trockner Destillation stickstoffhaltiger organischer Substanzen, oder bei Einwirkung der Salpetersäure auf organische Stoffe und bei der Gährung gewisser Verbindungen, z. B. des Amygdalins. — Die Zerlegung des ameisensauren Ammoniaks bei der Destillation in Blausäure und Wasser:

$$CH(NH_4)\Theta_2 = CNH + 2H_2\Theta,$$

lässt sie als das Nitril der Ameisensäure erkennen, was durch die Metamorphose der Blausäure, beim Kochen mit Alkalien oder Säuren unter Wasseraufnahme in Ammoniak und Ameisensäure zu zerfallen, bestätigt wird.

Die Blausäure wird am vortheilhaftesten aus Blutlaugensalz mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt. Das Blutlaugensalz, $2\,CyFe, 4\,CyK$, wird erst beim Erhitzen mit der Schwefelsäure zerlegt und giebt dabei nur die Hälfte seines Cyans als Blausäure ab, während die andere Hälfte in Form einer unlöslichen, von verdünnter Schwefelsäure nicht angreifbaren Verbindung, $2\,CyFe, \left\{\begin{matrix}2\,CyK\\2\,CyFe\end{matrix}\right.$, zurückbleibt; folgende Gleichung giebt ein Bild der Zersetzung:

$$2\,(2\,CyFe, 4\,CyK) + 3\,SH_2\Theta_4 = 6\,CyH + 3\,SK_2\Theta_4 + 2\,CyFe\left\{\begin{matrix}2\,CyK\\2\,CyFe\end{matrix}\right..$$

Den Apparat zur Darstellung wässriger Blausäure zeigt Fig. 47: In den Kolben *A* bringt man 10 Th. gepulvertes Blutlaugensalz, die mit einer erkalteten Mischung von 7 Th. englischer Schwefelsäure und 14 Th. Wasser übergossen

werden; mittelst gut schliessender Körke wird der Kolben mit einem Liebig'-schen Kühlapparate in Verbindung gesetzt, dessen Spitze 1 Linie tief in das Wasser der Vorlage *B* taucht. Wegen der grossen Flüchtigkeit der Blausäure

(Fig. 47.)

ist anzurathen die Vorlage noch mit Schnee oder kaltem Wasser zu umgeben. Man bringt die Mischung im Kolben *A* durch untergelegte Kohlen zum Kochen und heizt so lange, als sich noch im Schnabel des Kühlapparats ölige Streifen (von wasserfreier Blausäure) zeigen.

Zur wasserfreien Blausäure wendet man die Substanzen in demselben Verhältniss an, giebt aber dem Apparate die folgende Anordnung (Fig. 48): *A* ent-

(Fig. 48.)

hält die Mischung; *B* ist ein mit groben Chlorcalciumstücken gefülltes Rohr, das in ein Gefäss *D* gestellt wird; *C* ist ein Cylinder, der zum Aufsammeln der wasserfreien Blausäure dient und lose mit dem Kork *k* bedeckt wird. Das Gefäss *D* hält man mit kaltem Wasser oder Schnee gefüllt, so lange noch Blausäure aus *A* überdestillirt; erst wenn von dieser nur noch geringe Mengen übergehen, vertauscht man das kalte Wasser mit 40° bis 50° warmem Wasser, um die hier condensirte Blausäure in den Cylinder *C* zu treiben, der während der ganzen Dauer der Operation mit einer Mischung von Schnee und Kochsalz gekühlt wird.

Es ist bei der Darstellung der Blausäure, namentlich der wasserfreien Säure, nicht genug Vorsicht anzurathen, weil sie zu den stärksten Giften gehört. Die heftige Wirkung zeigt sich nicht nur, wenn die Blausäure in den Mund gebracht wird, sondern auch, wenn sie durch eine Wunde in unmittelbare Berührung mit

dem Blute kommt, oder die Dämpfe derselben eingeathmet werden. — Man hat bei ihrer Darstellung besonders darauf zu achten, dass alle Körke vollkommen schliessen und die Vorlagen, da sie bei 27° siedet, sehr stark abgekühlt werden.

Andere Methoden zur Darstellung der Blausäure, die aber jetzt selten angewendet werden, bestehen in Zerlegung des Cyankaliums mit verdünnter Schwefelsäure, des Cyanquecksilbers mit Salzsäure oder Schwefelwasserstoff, u. s. w.

Die wasserfreie Blausäure ist eine farblose Flüssigkeit, von starkem, bittermandelartigem Geruche; sie siedet bei 27° und erstarrt bei — 15°; lässt man einen Tropfen an einem Glasstabe verdunsten, so wird so viel Wärme gebunden, dass ein Theil fest wird. Das spec. Gew. der flüssigen Säure ist bei 2°,8 0,706, das spec. Gew. des Dampfes 0,935. Sie brennt mit weisser Flamme und ist in jedem Verhältniss in Wasser und Weingeist löslich. Lackmuspapier wird kaum von ihr geröthet.

Die Blausäure zersetzt sich beim Aufbewahren unter Abscheidung eines braunen Körpers (Azulmsäure); Zusatz geringer Mengen stärkerer Säuren macht sie haltbar. Mit starken Säuren oder Alkalien erhitzt zersetzt sie sich unter Wasseraufnahme in Ameisensäure und Ammoniak.

Chlor und Brom verwandeln die Blausäure in Chlorcyan und Bromcyan. — Kalium in ihrem Dampfe erhitzt geht unter Wasserstoffentwickelung in Cyankalium über.

Mit vielen Chlorüren geht sie, wie alle Nitrile, krystallisirende Verbindungen ein, die sich leicht bei Zutritt von Wasser zersetzen. Solche beim Zusammenbringen beider Componenten sich bildende Verbindungen sind: $2\,CyH, fe_2$*)Cl_3, $3\,CyH, SbCl_5$, $CyH, TiCl_2$.

Zur Erkennung der Blausäure mischt man die zu prüfende Flüssigkeit mit einer Eisen(oxydoxydul)lösung und setzt etwas Kali hinzu, wodurch ein schmutzig grüner Niederschlag entsteht, der beim Ansäuern mit Salzsäure blau wird, wenn Blausäure zugegen war; es entsteht bei diesem Verfahren Berlinerblau. — Noch empfindlicher ist folgende Reaction: Die auf Blausäure zu prüfende wässrige oder weingeistige Flüssigkeit wird mit etwas gelbem Schwefelammonium erwärmt, bis der Ueberschuss dieses Reagens verdunstet ist, und darauf Eisenchlorid hinzugefügt; bei Gegenwart von Blausäure färbt sich die Flüssigkeit blutroth. (Vergl. Schwefelcyanammonium.)

Für den medicinischen Gebrauch ist es nothwendig den Gehalt der verdünnten Säure an wasserfreier Blausäure genau zu kennen. Ein Verfahren die quantitative Bestimmung in kurzer Zeit und sehr genau auszuführen ist von Liebig (Ann. 77, 102) angegeben und ist, mit geringen Modificationen, das folgende: Von der zu prüfenden Blausäure wägt man 5,4 Gr. (0,2 Aeq.) ab (oder misst von sehr verdünnter Säure 5,4 Cc. ab), vermischt mit etwa $\frac{1}{2}$ Liter Wasser, setzt etwas Kali hinzu und lässt aus einer Bürette unter beständigem Umrühren so lange eine titrirte Silberlösung hinzufliessen, bis eine bleibende Trübung entsteht; die Silberlösung stellt man durch Auflösen von 17 Gr. Höllenstein zu einem Liter Flüssigkeit dar, jeder von derselben verbrauchte Cubik-Centimeter zeigt dann 0,1 Proc. wasserfreie Blausäure. — Wird zu einer mit Kali vermischten und stark verdünnten Blausäure Silberlösung gesetzt, so entsteht zuerst das leichtlösliche Doppelcyanür CyAg, CyK und nicht früher stellt sich eine bleibende Trübung — eine Abscheidung von Cyansilber — ein, als bis alles Cyan in diese Verbindung übergeführt ist, bis also neu hinzukommende Silberlösung auf das Cyankalium in dieser Verbindung zersetzend einwirkt.

---

*) $fe_2 = 56$.

§. 174. Cyanmetalle. — Von diesen Verbindungen lassen sich nur einige direct aus dem Metall und Cyan darstellen, z. B. Cyankalium, sehr viele durch Uebergiessen des Metalloxyds mit Cyanwasserstoffsäure oder, wenn das Cyanmetall unlöslich ist, durch Fällung der Metalllösung mit Cyankalium.

Die Cyanüre der Alkalimetalle lassen sich bei Luftabschluss ohne Zersetzung schmelzen, an der Luft oxydiren sie sich dabei zu cyansauren Salzen. Die Cyanüre der meisten übrigen Metalle zerlegen sich in höherer Temperatur entweder in Cyan und Metall — Cyanquecksilber — oder in Stickgas und Kohlenmetall — Cyannickel, Cyankupfer.

Die Cyanüre sind ausgezeichnet durch ihre Neigung Doppelcyanüre zu bilden und hierauf beruht die Löslichkeit vieler Cyanmetalle in Cyankalium. Vergleicht man diese Doppelcyanüre hinsichtlich ihres Verhaltens gegen verdünnte Säuren und Metallsalze, so zerfallen sie danach in zwei Gruppen: Entweder werden sie von verdünnten Säuren in der Kälte unter Blausäureentwickelung und Abscheidung des unlöslichen Cyanürs zersetzt und liefern beim Vermischen mit Metallsalzlösungen zwei verschiedene Cyanüre:

$$\underset{\text{Cyannickel-Cyankalium.}}{2\,(\mathrm{Cy\,Ni, Cy\,K})} + \bar{S}\,\mathrm{Cu_2}\,\Theta_4 = \underset{\text{Cyannickel.}}{2\,\mathrm{Cy\,Ni}} + \underset{\text{Cyankupfer.}}{2\,\mathrm{Cy\,Cu}} + \bar{S}\,\mathrm{K_2}\,\Theta_4,$$

und wirken innerlich genommen giftig; oder es findet in der Kälte kein Freiwerden der Blausäure Statt, sondern diese bleibt mit dem Cyanür verbunden und auf Zusatz eines Metallsalzes entstehen Doppelcyanüre:

$$\underset{\text{Ferrocyankalium.}}{2\,\mathrm{Cy\,Fe}, 4\,\mathrm{Cy\,K}} + 2\,\bar{S}\,\mathrm{Cu_2}\,\Theta_4 = \underset{\text{Ferrocyankupfer.}}{2\,\mathrm{Cy\,Fe}, 4\,\mathrm{Cy\,Cu}} + 2\,\bar{S}\,\mathrm{K_2}\,\Theta_4;$$

zu letzterer Gruppe gehören nur die Cyanüre des Eisens, Kobalts, Chroms und Platins, die innerlich genommen nicht giftig wirken.

Cyanammonium, $\mathrm{Cy(NH_4)}$. — Farblose Würfel, die bei 36° sieden und nach Blausäure und Ammoniak riechen; man erhält sie bei der Destillation von 3 Th. Blutlaugensalz mit 2 Th. Salmiak.

Cyankalium, $\mathrm{Cy K}$. — Es bildet sich beim Zusammenschmelzen von Kalium oder kohlensaurem Kalium mit stickstoffhaltigen organischen Substanzen, beim Vermischen von Kali mit Blausäure und beim Glühen des Blutlaugensalzes. Sehr rein wird es durch Sättigen einer weingeistigen Kalilösung mit Blausäure und Abpressen des abgeschiedenen Salzes zwischen Papier gewonnen. Gewöhnlich stellt man es durch Schmelzen des entwässerten Blutlaugensalzes dar:

$$2\,\mathrm{Cy\,Fe}, 4\,\mathrm{Cy\,K} = 4\,\mathrm{Cy\,K} + 2\,\mathrm{Fe}\,\bar{C} + 2\,\mathrm{N};$$

oder durch Glühen von 8 Th. dieses Salzes mit 3 Th. kohlensaurem Kalium, wobei ein mit cyansaurem Kalium verunreinigtes aber zu den meisten Anwendungen brauchbares Präparat gewonnen wird:

$$2\,\mathrm{Cy\,Fe}, 4\,\mathrm{Cy\,K} + \bar{C}\,\mathrm{K_2}\,\Theta_3 = 5\,\mathrm{Cy\,K} + \mathrm{Cy\,K}\,\Theta + \bar{C}\,\Theta_2 + 2\,\mathrm{Fe}.$$

Man erhält das Cyankalium so lange im Fluss, bis alles Kohleneisen sich am Boden abgeschieden hat und eine aus dem Tiegel genommene Probe beim Erkalten weiss wird, und giesst es dann vom Bodensatze ab.

Das Cyankalium krystallisirt beim langsamen Erkalten der geschmolzenen Masse oder aus der Lösung in heissem verdünntem Weingeist in Würfeln,

schmilzt in verschlossenen Gefässen ohne Zersetzung zu erleiden, nimmt aber beim Schmelzen an der Luft oder mit leicht reducirbaren Metalloxyden Sauerstoff auf und wird in cyansaures Salz verwandelt. An der Luft zerfliesst es, löst sich leicht in heissem verdünntem Weingeist, wenig in absolutem Weingeist. Die wässrige Lösung färbt sich braun beim Aufbewahren, zerlegt sich beim Kochen in Ammoniak und ameisensaures Salz, bildet mit Chlor, Brom oder Jod Chlorcyan, Bromcyan oder Jodcyan, löst viele Metalloxyde, Chlorsilber, einige Metalle — Zink, Eisen u. s. w. — unter Wasserstoffentwickelung, Gold und Silber bei Luftzutritt.

Cyansilber, CyAg. — Blausäure bringt in Silberlösung einen weissen, käsigen, in verdünnter Salpetersäure nicht, in Ammoniak leicht löslichen Niederschlag von Cyansilber hervor; beim Erhitzen entwickelt er einen Theil des Cyans gasförmig, während ein weisser, metallisch aussehender, aus Paracyansilber bestehender Rückstand bleibt, welchem beim Behandeln mit verdünnter Salpetersäure ein Theil des Silbers entzogen wird unter Hinterlassung einer braunen, noch 40 Proc. Silber enthaltenden Substanz. In Cyankalium ist das Cyansilber löslich und beim Verdunsten der Lösung bleiben leicht lösliche Krystalle — CyAg, CyK —, die man zur galvanischen Versilberung benutzt.

Cyanquecksilber, CyHg. — Man löst so viel Quecksilberoxyd in verdünnter Blausäure, dass der Geruch dieser Säure fast verschwindet, und verdampft zur Krystallisation; oder man kocht Berlinerblau (8 Th.) mit Quecksilberoxyd (11 Th.) und Wasser und bringt die vom Eisenoxyd filtrirte Flüssigkeit zur Krystallisation. — Grosse, prismatische Krystalle, die 8 Th. kaltes Wasser und weit mehr Alkohol zur Lösung bedürfen. Die wässrige Lösung nimmt noch mehr Quecksilberoxyd auf und liefert beim Verdunsten Krystalle von $2\,CyHg, Hg_2\,\Theta$. Salpetersäure löst das Cyanquecksilber unzersetzt, von concentrirter Schwefelsäure wird es erst in der Wärme, von Salzsäure und Schwefelwasserstoff dagegen leicht zerlegt. Salpetersaures Silber bringt in der Cyanquecksilberlösung keinen Niederschlag hervor, sondern bildet eine lösliche Verbindung $2\,CyHg, NAg\,\Theta_3$. Beim Erhitzen zerfällt das Cyanquecksilber in Quecksilber, Cyan und Paracyan.

Goldcyanür, CyAu. — Es wird beim Verdampfen des Kaliumgoldcyanürs mit Salzsäure und Waschen des Rückstandes mit Wasser als gelbes, krystallinisches, in Wasser, Weingeist und Aether unlösliches Pulver erhalten; beim Erhitzen zerfällt es in Gold und Cyan. — Kaliumgoldcyanür, CyAu, CyK. — Goldchlorid wird mit überschüssigem Ammoniak gefällt und der Niederschlag nach dem Waschen mit Wasser in der möglichst geringen Menge heisser Cyankaliumlösung gelöst; beim Erkalten schiessen grosse farblose Krystalle des Kaliumgoldcyanürs an, die zur galvanischen Vergoldung dienen.

Doppelcyanüre, die in der Kälte mit verdünnten Säuren keine Blausäure entwickeln.

Eisencyanür, CyFe, und Eisencyanid, $Cy_3\,fe_2$ *), die dem Eisenoxydul und Eisenoxyd entsprechenden Verbindungen, sind in isolirter Form noch wenig untersucht. Mit den übrigen Cyanüren bilden sie zahlreiche Doppelcyanüre, die Ferrocyanüre genannt werden, wenn in ihnen CyFe, Ferridcyanüre, wenn in ihnen $Cy_3\,fe_2$ enthalten ist. Die in beiden Reihen dieser Doppelcyanüre anzunehmenden Säuren sind im isolirten Zustande bekannt und mit den Namen Ferrocyanwasserstoffsäure und Ferridcyanwasserstoffsäure belegt.

*) $fe_2 = 56$.

Ferrocyanwasserstoffsäure, $2CyFe, 4CyH$. — Sie wurde 1814 von Perrot dargestellt. — Eine kalt gesättigte Lösung von Ferrocyankalium fällt man mit rauchender Salzsäure, wäscht den Niederschlag mit dieser Säure aus und trocknet ihn nach dem Abpressen im leeren Raum. Die Ferrocyanwasserstoffsäure ist in Wasser leicht, in concentrirter Salzsäure schwer löslich, deshalb wird bei dieser Darstellungsmethode zur Fällung der Säure ein Ueberschuss von rauchender Salzsäure zugefügt. Denselben Zweck erreicht man durch Zusatz von etwas Aether; man vermischt dann die Lösung des Ferrocyankaliums nur mit so viel Salzsäure, als zur Zersetzung des Salzes nöthig ist, schüttelt mit Aether und wäscht den Niederschlag mit Aether aus; er wird abgepresst und im leeren Raume getrocknet. — Die ganz reine Ferrocyanwasserstoffsäure besteht aus weissen Krystallen, die sich bei Luftabschluss unverändert halten, an der Luft aber durch Bildung von Berlinerblau blau werden. Sie löst sich leicht in Wasser und Weingeist, nicht in Aether, die wässrige Lösung entwickelt beim Kochen Blausäure und setzt weisses Eisencyanür ab. Durch Sättigen der Säure mit Oxyden können die Ferrocyanüre dargestellt werden. Von diesen ist von besonderer Wichtigkeit das

Ferrocyankalium, $2CyFe, 4CyK + 3H_2\Theta$, auch Blutlaugensalz genannt, welches als Ausgangspunkt zur Darstellung der übrigen Cyanverbindungen dient. — Man bereitet es fabrikmässig durch Schmelzen stickstoffhaltiger organischer Substanzen (Horn, Wolle, Lederabfälle) oder der daraus gewonnenen Kohle mit Potasche und Eisen. Die Operation wird in gusseisernen Tiegeln ausgeführt, in welchen man zuerst die Potasche bis zum Schmelzen erhitzt und darauf die stickstoffhaltige Substanz mit der Eisenfeile einträgt; die Schmelze wird ausgelaugt und zur Krystallisation verdunstet. — Man hat versucht den atmosphärischen Stickstoff zur Bereitung dieses Salzes zu benutzen, bis jetzt aber ohne bedeutenden Erfolg. — Im Kleinen lässt sich Blutlaugensalz durch Kochen des Berlinerblaus mit Kalilauge darstellen.

Bei dem Schmelzprocess bilden sich Cyankalium und Schwefeleisen, dessen Schwefel aus den schwefelsauren Salzen der Potasche stammt; beim Auflösen der geschmolzenen Masse in Wasser setzt sich ein Theil des Cyankaliums mit dem Schwefeleisen zu Schwefelkalium und Eisencyanür um und dieses vereinigt sich mit dem übrigen Cyankalium zu Ferrocyankalium. In der Schmelze ist also noch kein fertiges Ferrocyankalium, was auch aus dem Verhalten dieses Salzes in höherer Temperatur folgt, in welcher es in Cyankalium und Kohleneisen zerfällt; als Beweis dafür dient ferner, dass die Schmelze an kochenden Weingeist alles Cyan als Cyankalium abtritt und der Rückstand beim Auslaugen mit Wasser kein Blutlaugensalz mehr liefert; wäre das Blutlaugensalz schon in der Schmelze enthalten, so müsste die Behandlung mit Weingeist, in welchem es unlöslich ist, auf die Ausbeute an diesem Salze ohne Einfluss sein.

Das Ferrocyankalium krystallisirt in gelben Quadratoktaedern mit vorherrschender Abstumpfungsfläche der Endecken; die Krystalle sind zähe, leicht in Wasser, nicht in Weingeist löslich, verlieren bei 100° das Wasser und werden weiss, schmelzen in der Rothglühhitze und zerlegen sich dabei in Cyankalium, Kohleneisen und Stickgas; hat die Luft beim Schmelzen Zutritt und sind leicht reducirbare Metalloxyde zugegen, so bildet sich cyansaures Kalium. Chlor in die wässrige Lösung des Ferrocyankaliums geleitet, verwandelt es in Ferridcyankalium, kochende Salpetersäure erzeugt zuerst dieselbe Verbindung, die aber bei verlängerter Einwirkung in Nitroferridcyankalium übergeht. Concentrirte Schwefelsäure entwickelt in der Wärme Kohlenoxyd aus dem Salze, mit verdünnter Schwefelsäure destillirt geht Blausäure über. Beim Schmelzen mit Schwefel entsteht sulfocyansaures Kalium.

In den meisten Metallsalzlösungen bringt das Ferrocyankalium Niederschläge hervor: Zinklösung wird weiss gefällt, $2CyFe, \left\{\begin{matrix}3\,CyZn\\ CyK\end{matrix}\right. + 3H_2\Theta$; in Kupfer-

lösung entsteht ein brauner Niederschlag $2(2\,CyFe, 4\,CyCu) + 9\,H_2\Theta$, der aber $2\,CyFe, \begin{cases} 2\,CyCu \\ 2\,CyK \end{cases} + 2\,H_2\Theta$ zusammengesetzt ist, wenn man die Kupferlösung in die Ferrocyankaliumlösung giesst. Eisenoxydullösungen werden weiss gefällt, der Niederschlag färbt sich an der Luft blau; in Eisenoxydlösungen entsteht sogleich ein Niederschlag von Berlinerblau, dessen Zusammensetzung $3\,CyFe, 2\,Cy_3fe_2$ ist und dessen Entstehung folgende Gleichung zeigt:

$$3(2\,CyFe, 4\,CyK) + 4\,fe_2Cl_3 = 2(3\,CyFe, 2\,Cy_3fe_2) + 12\,KCl.$$

Das Berlinerblau ist nach dem Trocknen eine dichte, dunkelblaue, auf dem Striche kupferrothe Masse, die sich nicht in Wasser und verdünnten Säuren, ausser in Oxalsäure, löst und sich beim Kochen mit Kalilauge in Eisenoxyd und Ferrocyankalium zerlegt; mit einem glühenden Körper berührt verglimmt sie.

Das Berlinerblau wird als Malerfarbe benutzt und für diesen Zweck fabrikmässig dargestellt.

Der bei Darstellung der Blausäure aus Blutlaugensalz und verdünnter Schwefelsäure bleibende weisse Rückstand hat die Zusammensetzung $2\,CyFe, \begin{cases} 2\,CyFe \\ 2\,CyK \end{cases}$; an der Luft oder beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure wird er blau, indem er sich in $2\,CyFe, \begin{cases} Cy_3fe_2 \\ CyK \end{cases}$ verwandelt.

Das Molecül der Ferrocyanwasserstoffsäure ist hier doppelt so gross genommen, als gewöhnlich geschieht; aber mit der Formel $CyFe, 2\,CyH$ stehen mehrere Salze im Widerspruch, z. B. der Zinkniederschlag $2\,CyFe, \begin{cases} 3\,CyFe \\ CyK \end{cases}$. — Man kann noch einige ähnliche Salze darstellen (Reindel, J. f. prakt. Chem. 65, 450) durch Reduction des Ferridcyankaliums mit Zucker in einer mit Natron oder Ammoniak vermischten Lösung, welche Metamorphose nach folgender Gleichung erfolgt:

$$\underset{\text{Ferridcyankalium.}}{2(Cy_3fe_2, 3\,CyK)} + Na_2\Theta = 2\left(2\,CyFe, \begin{cases} 3\,CyK \\ CyNa \end{cases}\right) + \Theta.$$

Die Verbindung $2\left[2\,CyFe, \begin{cases} 3\,CyK \\ CyNa \end{cases}\right] + 7\,H_2\Theta$ krystallisirt in glasglänzenden, rhombischen Tafeln, die Verbindung $2\,CyFe, \begin{cases} 3\,CyK \\ Cy(NH_4) \end{cases}$ $+ 3\,H_2\Theta$ in hellgelben, quadratischen Tafeln. — Zu ihrer Darstellung übergiesst man ein Gemenge von 20 Th. Ferridcyankalium und 1 Th. Krümelzucker mit Natron oder Ammoniak, lässt unter häufigem Umschütteln 8 bis 14 Tage stehen, bis die Flüssigkeit gelb geworden ist, fällt mit Weingeist und krystallisirt den Niederschlag aus Wasser um.

Wird durch die weingeistige Lösung der Ferrocyanwasserstoffsäure Salzsäuregas geleitet, so scheiden sich leicht zersetzbare Krystalle von $2\,CyFe, 4\,Cy(\mathrm{C}_2H_5), 2\,\mathrm{C}_2H_5Cl + 6\,H_2\Theta$ ab, die über Kalk die 6 At. $H_2\Theta$ verlieren; sie sind eine Verbindung des Chloräthyls mit Ferrocyanwasserstoffsäure-Aethyläther und dieser fällt in perlmutterglänzenden Krystallschuppen, $2\,CyFe, 4\,Cy(\mathrm{C}_2H_5) + 3\,H_2\Theta$, wenn die weingeistige Lösung obiger Verbindung mit Aether vermischt wird; auch dieser Aether verliert das Krystallwasser beim Stehen über Kalk. (Buff, Ann. 91, 253.)

Ferridcyanwasserstoffsäure, $Cy_3 fe_2, 3 CyH$. — Das Bleisalz dieser Säure wird mit der zur Fällung des Bleies nöthigen Menge Schwefelsäure zersetzt und die vom schwefelsauren Blei abgegossene Lösung verdunstet; es schiessen bräunliche, leicht veränderliche Krystalle der Ferridcyanwasserstoffsäure an. — Die Salze dieser Säure entstehen bei Einwirkung des Chlors (oder der Salpetersäure) auf die Ferrocyanverbindungen. — Ferridcyankalium, rothes Blutlaugensalz, $Cy_3 fe_2, 3 CyK$. — Durch eine kalte Blutlaugensalzlösung wird Chlor geleitet, bis eine Probe mit Eisenoxydsalzen kein Berlinerblau mehr bildet, und darauf zur Krystallisation verdunstet:

$$2 [2 CyFe, 4 CyK] + Cl_2 = 2 [Cy_3 fe_2, 3 CyK] + 2 KCl.$$

Man erhält rothe glänzende Säulen des zwei- und dreigliedrigen Systems, die in Wasser leicht mit gelbbrauner Farbe, in Weingeist nicht löslich sind, an der Flamme unter Funkensprühen brennen und im Tiegel geschmolzen einen graubraunen Rückstand lassen, der an Wasser Cyankalium und Ferrocyankalium abgiebt. Beim Kochen mit Salzsäure scheidet sich Berlinerblau ab, Chlor bringt einen grünen Niederschlag in der Lösung hervor. Zugleich mit kaustischem Kali angewandt ist es ein kräftiges Oxydationsmittel und wird dabei selbst zu Ferrocyankalium reducirt; z. B. mit kalischer Bleilösung gekocht entsteht Bleisuperoxyd:

$$2 (Cy_3 fe_2, 3 CyK) + K_2 \Theta + Pb_2 \Theta = 2 (2 CyFe, 4 CyK) + 2 Pb \Theta.$$

In einer Eisenoxydullösung bringt das rothe Blutlaugensalz einen blauen Niederschlag hervor — $2 [Cy_3 fe_2, 3 CyFe] + 3 H_2 \Theta$ —, der unter dem Namen Turnbulls Blau bekannt ist; er scheidet beim Erwärmen mit Kali Eisenoxydoxydul ab und in der Lösung bleibt Ferrocyankalium:

$$Cy_3 fe_2, 3 CyFe + 2 K_2 \Theta = 2 CyFe, 4 CyK + Fe fe_2 \Theta_2.$$

Nitroferridcyanwasserstoffsäure (Nitroprussidsäure), $2 [Cy_3 fe_2, 2 CyH, N\Theta] + H_2 \Theta$. (Playfair, Ann. 74, 317.) — Diese Säure kann als Ferridcyanwasserstoffsäure angesehen werden, in welcher CyH durch $N\Theta$ ersetzt ist; leitet man durch die Lösung der Ferridcyanwasserstoffsäure Stickoxydgas, so bildet sie sich in der That unter Blausäureentwickelung. Die Salze stellt man durch Kochen der Ferridcyanüre mit Salpetersäure dar (oder der Ferrocyanüre, da die erste Reaction der Salpetersäure in Umwandlung dieser in Ferridcyanüre besteht). Beim Vermischen von frisch bereiteten Lösungen des salpetrigsauren Kaliums und Eisenchlorid mit Cyankalium und Erhitzen der Mischung entsteht eine Nitroprussidverbindung. (Roussin, Ann. 107, 124.)

Der aus einem löslichen Nitroferridcyanür mit Silberlösung erhaltene Niederschlag wird mit Salzsäure zerlegt und die vom Chlorsilber abgegossene Flüssigkeit im Vacuum verdunstet; es bleiben rothe zerfliessliche Krystalle der Nitroprussidsäure.

Die Salze dieser Säure besitzen meistens eine tief rothe Farbe und bringen in der Lösung eines Schwefelalkalis eine schöne, wenig beständige Purpurfärbung hervor. — Das am besten krystallisirende Salz ist das Nitroferridcyannatrium, $Cy_3 fe_2, N\Theta_2, 2 CyNa + 2 H_2 \Theta$. — Blutlaugensalz wird mit mässig verdünnter Salpetersäure so lange gekocht, bis eine Probe Eisen(oxydul)salze nicht mehr blau fällt; es entwickeln sich während des Kochens Cyan, Blausäure und Kohlensäure und beim Erkalten krystallisirt viel Salpeter heraus, von dem die Mutterlauge abgegossen und darauf mit Soda

neutralisirt wird; man kocht auf, filtrirt vom etwa entstandenen Niederschlage, verdunstet zur Krystallisation und trennt die gleichzeitig anschiessenden Krystalle des salpetersauren Salzes und Nitroprussidnatriums durch Aussuchen. — Luftbeständige grosse rhombische Prismen von schöner Rubinfarbe. Die Lösung entwickelt im Sonnenlichte Stickoxyd und lässt Berlinerblau fallen. Wird durch die Lösung ein Strom Schwefelwasserstoff geleitet und die filtrirte Flüssigkeit verdunstet, so entzieht Alkohol oder Aether dem Rückstande $Fe_6 H_2 S_5 (N O)_4$. (Roussin.)

Nitroferridcyankalium ist leichter löslich als das Natriumsalz.

Cobaltidcyanwasserstoffsäure, $2 [Cy_3 co_2$ *), $3 Cy H] + H_2 O$. — In einer Cobaltlösung bringt Cyankalium einen fleischfarbenen Niederschlag von Cobaltcyanür hervor, der sich in überschüssigem Cyankalium löst; wird diese Lösung verdunstet, so wird aus der Luft Sauerstoff aufgenommen oder bei Luftabschluss Wasser zersetzt und Wasserstoff entwickelt und man erhält Krystalle des Cobaltidcyankaliums:

$$4 Cy Co + 8 Cy K + O = \underset{\text{Cobaltidcyankalium.}}{2 (Cy_3 co_2, 3 Cy K)} + K_2 O.$$

Dieses Salz bildet gelbliche, in Wasser schwer, in Weingeist nicht lösliche Krystalle, in deren Lösung durch Säuren zwar die Cobaltidcyanwasserstoffsäure in Freiheit gesetzt, aber wegen ihrer leichten Löslichkeit nicht gefällt wird. Die meisten Metallsalze bringen Niederschläge hervor und durch Zerlegung z. B. des Kupferniederschlags mit Schwefelwasserstoff und Verdampfen des Filtrats gewinnt man die Cobaltidcyanwasserstoffsäure in Form kleiner, farbloser, zerfliesslicher Krystalle, die leicht in Alkohol, nicht in Aether löslich sind und von Salzsäure, Salpetersäure und Königswasser selbst in der Siedhitze nicht zerlegt werden.

Platincyanwasserstoffsäure, $Cy Pt, Cy H$. — Erhitzt man Platinschwamm mit Blutlaugensalz bis fast zum Rothglühen und zieht mit Wasser aus, oder löst Platinchlorür in Cyankalium, so liefern die Lösungen beim Verdunsten Krystalle des Kaliumsalzes, $2 (Cy Pt, Cy K) + 3 H_2 O$; sie sind bei auffallendem Lichte gelb, erscheinen bei durchfallendem Lichte in gewissen Richtungen blau und lösen sich in Wasser, Weingeist und Aether. In der Lösung bringt überschüssiges salpetersaures Quecksilber(oxydul) einen blauen Niederschlag und auch die meisten übrigen Metallsalze Fällungen hervor. Die freie Säure wird durch Zerlegung des Kupferniederschlags mit Schwefelwasserstoff, Verdunsten des Filtrats und Ausziehen des Rückstandes mit Aether und Alkohol aus dieser Lösung in blauschwarzen, zerfliesslichen Prismen gewonnen. — Die Salze der Platincyanwasserstoffsäure sind durch schönes Farbenspiel ausgezeichnet.

---

*) $co_2 = 59$.

Cyanüre der Alkohole oder Nitrile, $\left(\left.\begin{matrix}C_nH_{2n+1}\\ CN\end{matrix}\right\}\right)$.

§. 175.

	Formel und Gewicht eines Moleculs.	Berechneter Siedepunkt.	Specifisches Gewicht.	Dampfdichte.	Berechnetes spec. Volumen.
Cyanwasserstoff (Formonitril) . .	CHN 27	27°	0,706 (2°,8)	0,935	33,5
Cyanmethyl (Acetonitril)	C_2H_3N 41	77° (77°)	0,8347 (0°)	1,42	55,5
Cyanäthyl (Propionitril)	C_3H_5N 55	96° (97°)	0,7889 (12°,6)	1,90	77,5
Cyanpropyl (Butyronitril)	C_4H_7N 69	115° (118°,5)	0,795 (12°,5)	2,39	99,5
Cyanbutyl (Valeronitril)	C_5H_9N 83	134° (125°)	0,81 (?)	2,87	121,5
Cyanamyl (Capronitril)	$C_6H_{11}N$ 97	153° (146°)	0,8061 (20°)	3,43	143,5
Cyancetyl (Margaronitril)	$C_{17}H_{33}N$ 251				

Bei der Berechnung der Siedepunkte ist die CH_2 entsprechende Siedepunktsdifferenz 19° genommen und zum Ausgangspunkt der Siedepunkt des Cyanmethyls, 77°, gewählt; die Abweichungen vom beobachteten Siedepunkt, der in Klammern daneben gesetzt ist, sind zuweilen sehr bedeutend. Bei der Berechnung des specifischen Volumens ist für das specifische Volumen von CN 28 genommen. (Kopp, Ann. 100, 28.)

Von den Cyanüren ist nur das Cetylcyanür in fester Form bekannt, die übrigen sind Flüssigkeiten, zum Theil löslich in Wasser — Cyanwasserstoff, Cyanmethyl, Cyanäthyl, das Cyanbutyl bedarf 4 Th. Wasser zur Lösung, das Cyanamyl ist kaum löslich und das Cyancetyl ganz unlöslich in Wasser — und alle löslich in Weingeist und Aether.

Die Alkoholcyanüre wurden 1834 von Pelouze entdeckt, darauf 1847 von Dumas, Malaguti und Leblanc (Ann. 64, 332) aus den Ammoniumsalzen der fetten Säuren durch Wasserentziehung dargestellt und gleichzeitig ihre Zerlegung in Ammoniak und eine fette Säure beim Kochen mit Alkalien oder Säuren von Frankland und Kolbe (Ann. 65, 288) beobachtet.

Die Alkoholcyanüre gestatten verschiedene Auffassungen ihrer Constitution. — Als Cyanüre der Alkohole betrachtet leiten sie sich wie die Chlorüre vom Typus $\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}$ ab: $\left.\begin{matrix}H\\ CN\end{matrix}\right\}$, $\left.\begin{matrix}CH_3\\ CN\end{matrix}\right\}$, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\ CN\end{matrix}\right\}$; das specifische Volumen deutet darauf hin, dass sich der Stickstoff mit Kohlenstoff zu Cyan vereinigt in ihnen befindet. Dafür spricht ferner die Bildung dieser Cyanüre aus Alkoholderivaten, wenn die Jodüre der Alkohole mit Cyankalium gekocht:

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{C_2H_5}\\ \mathrm{J}\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}\mathrm{K}\\ \mathrm{CN}\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}\mathrm{C_2H_5}\\ \mathrm{CN}\end{matrix}\right\} + \mathrm{KJ}:$$

oder die ätherschwefelsauren Salze mit Cyankalium gemengt der trocknen Destillation unterworfen werden:

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{SO_2}\\ \mathrm{(C_2H_5)K}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_2} + \left.\begin{matrix}\mathrm{K}\\ \mathrm{CN}\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}\mathrm{C_2H_5}\\ \mathrm{CN}\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}\mathrm{SO_2}\\ \mathrm{K_2}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_2}.$$

Vergeblich sind aber bis jetzt alle Versuche gewesen, aus dem Cyanür wieder den Alkohol, oder eine zu ihm in naher Beziehung stehende Verbindung darzustellen. Kocht man mit Alkalien oder Säuren, so zersetzt sich immer das Cyan unter Aufnahme der Elemente des Wassers in Ammoniak und eine fette Säure, die das Alkoholradical, den Kohlenstoff des Cyans und den Sauerstoff des Wassers in sich schliesst; wie der Cyanwasserstoff mit diesen Reagentien behandelt in Ammoniak und Ameisensäure zerfällt, so das Cyanmethyl in Ammoniak und Methylameisensäure (Essigsäure), das Cyanäthyl in Ammoniak und Aethylameisensäure (Propionsäure) u. s. w.:

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{CN}\end{matrix}\right\} + 2\,\mathrm{H_2O} = \left.\begin{matrix}\mathrm{CHO}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} + \mathrm{NH_3};$$

Cyanwasserstoff. Ameisensäure.

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{CH_3}\\ \mathrm{CN}\end{matrix}\right\} + 2\,\mathrm{H_2O} = \left.\begin{matrix}\mathrm{C(CH_3)O}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} + \mathrm{NH_3}.$$

Cyanmethyl. Methylameisensaure Essigsäure.

Diesem Verhalten zufolge — durch Aufnahme von $2\,\mathrm{H_2O}$ in Ammoniak und eine fette Säure zu zerfallen — erscheinen die Cyanüre als Nitrile der fetten Säuren und werden in der That auch aus den Ammoniumsalzen durch Entziehnng von $2\,\mathrm{H_2O}$ erhalten; es genügt schon, die Ammoniumsalze für sich (ameisensaures Ammonium), oder mit wasserentziehenden Substanzen, z. B. Phosphorsäureanhydrid, zu destilliren, um diese Verbindungen zu bekommen; auch aus den Amiden bilden sie sich durch Entziehung von $\mathrm{H_2O}$:

$$\mathrm{C_2H_3(NH_4)O_2} - 2\,\mathrm{H_2O} = \mathrm{C_2H_3N}; \quad \mathrm{C_2H_5NO} - \mathrm{H_2O} = \mathrm{C_2H_3N}.$$

Essigsaures Ammonium. Acetonitril. Acetamid. Acetonitril.

Noch von einer dritten Seite lassen sich die Alkoholcyanüre betrachten, nämlich als Ammoniak, in welchem die 3 At. H durch ein dreiatomiges Alkoholradical ersetzt sind:

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{N}; \quad \left.\overset{\prime\prime\prime}{\mathrm{CH}}\right\}\mathrm{N}; \quad \left.\overset{\prime\prime\prime}{\mathrm{C_2H_3}}\right\}\mathrm{N}; \quad \left.\overset{\prime\prime\prime}{\mathrm{C_3H_5}}\right\}\mathrm{N}.$$

Typus. Formonitril. Acetonitril. Propionitril.

Diese Radicale finden sich auch in anderen Verbindungen, z. B. $\overset{\prime\prime\prime}{\mathrm{CH}}$ im Chloroform, $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{\mathrm{CH}}\\ \mathrm{Cl_3}\end{matrix}\right\}$; $\overset{\prime\prime\prime}{\mathrm{C_3H_5}}$ ist vielleicht das im Glycerin, $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{\mathrm{C_3H_5}}\\ \mathrm{H_3}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_3}$, vorkommende Radical.

Verbindungen der Nitrile mit Säuren, deren Vorhandensein nach dieser Ableitung vom Ammoniaktypus wahrscheinlich ist, sind noch unbekannt; dagegen sind viele Verbindungen mit Chlorüren, wie Phosphorchlorür, Antimonchlorid, Platinchlorid, Carbonylchlorür u. s. w., dargestellt. (Henke, Ann. 106, 280.)

Von rauchender Schwefelsäure werden die Nitrile zersetzt; es entsteht zuerst schwefelsaures Ammonium und eine Sulfosäure, und dann bei Erhöhung der Temperatur unter Kohlensäureentwickelung eine Disulfosäure (Hofmann und Buckton, Ann. 100, 129):

$$C_2H_3N + H_2O + 2SH_2O_4 = C_2H_4SO_5 + SH(NH_4)O_4;$$

Acetonitril. Sulfoessigsäure.

$$C_2H_3N + 3SH_2O_4 = CH_4S_2O_6 + SH(NH_4)O_4 + CO_2.$$

Disulfometholsäure.

§. 176. Cyanmethyl oder Acetonitril, C_2H_3N. — Krystallisirtes essigsaures Ammonium oder Acetamid wird mit Phosphorsäureanhydrid destillirt und das Destillat über Chlorcalcium rectificirt; oder ein Gemenge von Cyankalium und methylschwefelsaurem Kalium der trocknen Destillation unterworfen, das widerlich riechende Destillat mit concentrirtester Salpetersäure vorsichtig bis zur sauren Reaction vermischt, wieder destillirt und über etwas Kalk und Chlorcalcium rectificirt. — Das reine Cyanmethyl ist farblos, besitzt einen ätherischen an Cyan erinnernden Geruch, einen aromatischen, stechenden Geschmack und brennt mit leuchtender, pfirsichblüthfarben gesäumter Flamme.

Mit rauchender Schwefelsäure behandelt bildet es Kohlensäure, Ammoniak, Sulfoessigsäure und Disulfometholsäure.

Eine Verbindung des Acetonitrils mit Phosphorchlorür, C_2H_3N, PCl_3, geht bei der Destillation des Acetamids mit Phosphorchlorid über; es ist ein dünnes, farbloses, bei 72° siedendes Liquidum, das stechend nach Salzsäure riecht, die Augen stark zu Thränen reizt, mit purpurgesäumter Flamme brennt und von Wasser in Acetonitril, Salzsäure und phosphorige Säure zerlegt wird. Ueber seinen Siedepunkt erhitzt, zerlegt es sich, wahrscheinlich in C_2H_3N und PCl_3. — Die Verbindungen $C_2H_3N, TiCl_2$; $C_2H_3N, SnCl_2$; $C_2H_3N, SbCl_5$ bilden sich beim Vermischen des Acetonitrils mit den Chlorüren; sie sind weiss und krystallinisch, unzersetzt sublimirbar und werden von Wasser sogleich zerlegt. (Henke.)

Trichloracetonitril, C_2Cl_3N, wird bei der Destillation des trichloressigsauren Ammoniums mit Phosphorsäureanhydrid erhalten. Es ist eine bei 81° siedende Flüssigkeit, die mit kochender Kalilauge Ammoniak und trichloressigsaures Kalium bildet. (Dumas, Malaguti und Leblanc.)

Cyanäthyl, Propionitril, C_3H_5N. — Propionsaures Ammonium wird mit Phosphorsäureanhydrid destillirt. Aethylschwefelsaures Kalium mengt man mit dem gleichen Volumen Cyankalium und unterwirft es der Destillation; das widerlich riechende Destillat — welches noch kohlensaures Ammonium, Aethyl- und Biäthylharnstoff, Cyanammonium und andere Producte enthält — wird im Kochsalzbade rectificirt und das Uebergegangene tropfenweise mit concentrirter Salpetersäure bis zur sauren Reaction vermischt, wieder destillirt und

endlich mit Chlorcalcium entwässert und mit eingesenktem Thermometer auf den Siedepunkt 97° gebracht. Bei der Digestion des Cyankaliums mit Jodäthyl und Weingeist bildet sich das Propionitril, ist jedoch schwierig vollständig vom Weingeist zu trennen. — Das reine Cyanäthyl ist farblos, riecht angenehm ätherisch etwas nach Blausäure, löst sich in Wasser, wird aber durch Kochsalz, Chlorcalcium und andere Salze wieder aus der Lösung abgeschieden. Beim Kochen mit Alkalien oder Säuren zersetzt es sich unter Wasseraufnahme in Propionsäure und Ammoniak. — Mit vielen Chloriden — Titanchlorid, Antimonchlorid, Zinnchlorid, Platinchlorid, Goldchlorid — geht es feste, krystallisirende und zum Theil unzersetzt sublimirende Verbindungen ein, die auf 1 Molecül des Nitrils 1 Molecül des Chlorids enthalten; auch mit Carbonylchlorür — $C_3H_5N, COCl_2$ — und mit Chlorcyan — $C_3H_5N, CyCl$ — vereinigt es sich zu flüssigen Verbindungen, welche alle durch Wasser zersetzt werden.

Rauchende Schwefelsäure und Cyanäthyl zersetzen sich in Ammoniak, Sulfopropionsäure und Disulfoätholsäure.

Kalium wirkt auf Propionitril mit Heftigkeit ein, es entwickelt sich Aethylwasserstoff, und der gelbliche Rückstand enthält Cyankalium und eine Basis, Cyanäthin, $C_9H_{15}N_3$ $\left[\left.\begin{matrix} \overset{'''}{C_3H_5} \\ \overset{'''}{C_3H_5} \\ \overset{'''}{C_3H_5} \end{matrix}\right\} N_3\right]$, die aus kochendem Wasser in Blättchen krystallisirt. Das Cyanäthin ist weiss, geruchlos, schmilzt bei etwa 190°, siedet bei 280° unter theilweiser Zersetzung, löst sich in allen Verhältnissen in Alkohol, kaum in kaltem, mehr in kochendem Wasser und bildet mit den Säuren Salze. Salpetersaures Cyanäthin, $C_9H_{15}N_3, NHO_3$, krystallisirt in grossen farblosen Prismen; die Platinverbindung, $C_9H_{15}N_3, HCl, PtCl_2$, ist ein röthlich gelber Niederschlag, der aus wässriger Lösung in rubinrothen Oktaedern krystallisirt. (Frankland und Kolbe, Ann. 65, 269.)

Cyanpropyl, Butyronitril, C_4H_7N, entsteht aus Butyramid oder buttersaurem Ammonium durch Destillation mit Phosphorsäureanhydrid und ist eine farblose, nach bitteren Mandeln riechende Flüssigkeit. — Butyramid liefert bei Destillation mit Phosphorchlorid eine farblose, stechend riechende, bei etwa 100° siedende Flüssigkeit, C_4H_7N, PCl_3, die von Wasser in Cyanpropyl, Salzsäure und phosphorige Säure zerlegt wird. (Henke l. c.)

Cyanbutyl, Valeronitril, C_5H_9N. — Es bildet sich bei Destillation des Valeramids mit Phosphorsäureanhydrid, des Leims und Käses mit chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure (Schlieper, Ann. 59, 15. Guckelberger, Ann. 64, 76) und bei Behandlung des Leucins mit Chlor oder Braunstein und verdünnter Schwefelsäure. Es ist farblos, riecht nach bitteren Mandeln, siedet bei 125°, brennt mit weisser Flamme und giebt beim Kochen mit Kali Valeriansäure und Ammoniak. — Bei der Oxydation der Proteinstoffe soll mit dem Valeronitril noch ein anderer ähnlicher Stoff auftreten, Valeracetonitril, $C_{13}H_{24}N_2O_3$, der zwischen 68° bis 70° siedet und mit concentrirter Schwefelsäure unter Wasseraufnahme in Ammoniak, Valeriansäure und Essigsäure zerfallen soll. (Schlieper, Ann. 59, 1.)

Cyanamyl oder Capronitril, $C_6H_{11}N$. — Man destillirt Cyankalium mit amylschwefelsaurem Kalium. Das Cyanamyl liefert mit Alkalien gekocht Capronsäure und Ammoniak und verbindet sich mit einigen Chloriden unter so starker Wärmeentwickelung, dass die Producte in der Regel dunkel gefärbt sind.

Cyancetyl oder Margaronitril, $C_{17}H_{33}N$. — Es entsteht beim Kochen einer weingeistigen Lösung von Jodcetyl mit Cyankalium, oder Erhitzen von cetylschwefelsaurem Kalium mit Cyankalium, ist jedoch noch nicht vollkommen rein erhalten worden. Beim Kochen mit Kali liefert es Margarinsäure.

§. 177. Dem Cyanmethyl schliessen sich mehrere Verbindungen als Substitutionsproducte an, die mit noch mehreren anderen Verbindungen demselben mechanischen Typus angehören. (Kekulé, Ann. 105, 283.) Nimmt man als Repräsentant dieser Gruppe das Sumpfgas, so deriviren von demselben die übrigen Glieder durch Substitution eines Theils oder alles Wasserstoffs durch andere einatomige (einfache oder zusammengesetzte) Radicale:

Sumpfgas . . $CHHHH$,
Chlormethyl $CHHHCl$,
Gechl. Chlormethyl . . $CHHClCl$,
Chloroform $CHClClCl$,
Chlorkohlenstoff . . . $CClClClCl$,
Nitroform . $CH(NO_2)(NO_2)(NO_2)$,
Ammoniumnitroform $C(NO_2)(NO_2)(NO_2)(NH_4)$,
Chlorpikrin $C(NO_2)ClClCl$,
Brompikrin $C(NO_2)BrBrBr$,
Marignac's Oel . . . $C(NO_2)(NO_2)ClCl$.

Cyanmethyl, Acetonitril $CHHHCy$,
Trichloracetonitril . $CClClClCy$,
Trinitracetonitril . $C(NO_2)(NO_2)(NO_2)Cy$,
Ammonium-Binitracetonitril . $C(NO_2)(NO_2)(NH_4)Cy$,
Dibromnitracetonitril $C(NO_2)BrBrCy$,
Knallquecksilber . . $C(NO_2)HgHgCy$.

Von diesen Verbindungen sind schon früher verschiedene beschrieben, hier sollen nur die ihren Platz finden, welche sich den Cyanverbindungen zunächst anschliessen.

Knallsäure, $C(NO_2)H_2Cy$. — Die Säure ist nicht isolirbar, nur Metallverbindungen derselben sind bekannt. Knallsaures Silber und Quecksilber wurden 1800 von Howard entdeckt, ihre procentische Zusammensetzung ermittelte 1824 Liebig und später mit ihm in Gemeinschaft Gay-Lussac.

Ueber die Anordnung der Elemente in den Knallsäure-Verbindungen wurden verschiedene Ansichten aufgestellt, die ihre hervorstechendste Eigenschaft — beim Erhitzen oder durch Stoss aufs Heftigste zu detoniren — erklären sollten. Die schon untersuchten Reactionen reichten jedoch nicht hin, eine wahrscheinliche Formel zu begründen, und erst nachdem in neuester Zeit Liebig (Ann. 95, 282), Schischkoff (Ann. 97, 53; 101, 213; 103, 364. Ann. de Ch. et de Ph. 49, 310) und Kekulé (Ann. 101, 200; 105, 279) nochmals die knallsauren Verbindungen einer experimentellen Prüfung unterworfen haben, ist dieses Ziel erreicht.

Zur Darstellung der knallsauren Verbindungen geht man vom Knallsilber oder Knallquecksilber aus, die sich beim Erhitzen von salpetersaurem Quecksilber oder Silber mit Weingeist bilden.

Knallsilber, $\mathrm{C(N\Theta_2)Ag_2Cy}$. — 1 Th. Silber wird in 20 Th. Salpetersäure von 1,37 spec. Gew. gelöst, dann 27 Th. 86procent. Weingeist zugefügt, bis zum Aufwallen erhitzt, die Flüssigkeit vom Feuer genommen und zum Mässigen des Aufwallens noch eben so viel Weingeist hinzugesetzt. Man gewinnt 1 Th. Knallsilber. — Kleine weisse Nadeln, wenig in kaltem und in 36 Th. kochendem Wasser löslich; sie explodiren durch den Stoss, den elektrischen Funken und concentrirte Schwefelsäure, äusserst leicht im trocknen, schwieriger im feuchten Zustande.

Auf Zusatz von weniger Salzsäure, als zur vollständigen Fällung des Silbers erforderlich ist, entsteht ein Salz $\mathrm{C(N\Theta_2)HAgCy}$; überschüssige Salzsäure fällt alles Silber und in der Flüssigkeit bleibt ein nach Blausäure riechendes Product und eine chlorhaltige Säure. Die Chlorüre der Alkalien fällen nur die Hälfte des Silbers, und aus dem Filtrat krystallisiren beim Abdampfen Verbindungen von der Zusammensetzung $\mathrm{C(N\Theta_2)KAgCy}$ u. s. w., die leicht und heftig detoniren. — Ueberschüssiger Schwefelwasserstoff zerlegt das Knallsilber in Schwefelsilber, Kohlensäure und Sulfocyansäure. — Wird das Knallsilber mit Wasser und Kupfer gekocht, so entsteht unter Fällung des Silbers Knallkupfer, das beim Verdunsten des Filtrats sich als grünblaues, leicht detonirendes Pulver absetzt.

Feuchtes Knallsilber giebt mit Chlor ein Oel, wahrscheinlich Chlorpikrin gemengt mit Chlorcyan.

Knallquecksilber, $\mathrm{2C(N\Theta_2)Hg_2Cy + H_2\Theta}$. — 3 Th. Quecksilber löst man in der Kälte in 36 Th. Salpetersäure von 1,34 spec. Gew., die sich in einem sehr geräumigen Glaskolben befinden; nach erfolgter Lösung giesst man die Flüssigkeit in ein zweites 17 Th. Weingeist von 90° Tralles enthaltendes Gefäss und dann wieder zurück in den ersten Kolben, den man stark schwenkt, um die Absorption der salpetrigen Säure von der Flüssigkeit zu bewirken; nach 5 bis 10 Minuten beginnt eine Reaction, die immer heftiger wird und durch allmäligen Zusatz von 17 Th. desselben Weingeists gemässigt werden muss; bei diesem Zeitpunkt tritt auch Schwärzung der Flüssigkeit durch ausgeschiedenes Metall ein, die jedoch bald verschwindet und einer Ausscheidung von krystallinischem Knallquecksilber Platz macht. Das Knallquecksilber kann aus heissem Wasser umkrystallisirt werden. — Weisse, seidenglänzende Nadeln, beim Erhitzen oder durch den Stoss heftig verpuffend, wenig in kaltem, leichter in kochendem Wasser löslich. — Das Knallquecksilber mit Kupfer oder Zink und Wasser gekocht, setzt Quecksilber ab und in Lösung bleiben Knallkupfer oder Knallzink; letzteres krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten des Filtrats in wasserhellen, leicht detonirenden Tafeln. — Leitet man Chlorgas zu unter Wasser befindlichem Knallquecksilber, so löst sich dieses unter Erwärmung, es scheidet sich ölförmiges Chlorpikrin ab und die wässrige Lösung entwickelt in der Wärme Chlorcyan:

$$\mathrm{C(N\Theta_2)Hg_2Cy + 6Cl = \underbrace{C(N\Theta_2)Cl_3}_{\text{Chlorpikrin.}} + CyCl + 2HgCl.}$$

Bei Destillation des Knallquecksilbers mit unterchlorigsaurem Calcium tritt gleichfalls Chlorpikrin auf. — Bei Einwirkang des Broms auf Knallquecksilber, das sich unter Wasser befindet, bildet sich (mit Brompikrin gemengtes) Dibromnitracetonitril, $C(NO_2)Br_2Cy$, das bei der Destillation der Flüssigkeit mit den Wasserdämpfen übergeht und in der Vorlage zu Krystallen erstarrt.

Schwefelwasserstoff fällt das Quecksilber, die in Freiheit gesetzte Knallsäure zerlegt sich aber sogleich mit dem überschüssigen Schwefelwasserstoff in Kohlensäure und Sulfocyanammonium:

$$C(NO_2)H_2Cy + H_2S = CO_2 + Cy(NH_4)S.$$

Schwefelalkalien bewirken eine ähnliche Zersetzung, doch wird dabei 1 Th. der Knallsäure in Fulminursäure verwandelt.

Knallquecksilber zerlegt sich beim Kochen mit Jodkalium oder Chlorkalium in Jod- oder Chlorquecksilber, Kohlensäure, Ammoniak und eine eigenthümliche Säure, die Fulminursäure oder Isocyanursäure; die Zersetzung geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$\underset{\text{Knallsäure.}}{2C(NO_2)H_2Cy} + H_2O = \underset{\text{Fulminursäure.}}{C(NO_2)Cy_2H_3O} + CO_2 + NH_3.$$

Fulminursäure, Isocyanursäure, $C_3H_3N_3O_3 = C(NO_2)Cy_2H_3O$. — Von Liebig (Ann. 95, 282) und Schischkoff (Ann. 97, 53) 1856 entdeckt. Die aus dem Silber- oder Bleisalz mit Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzte Säure bleibt beim Verdunsten der wässrigen Lösung als undeutlich krystallinische Masse und scheidet sich aus einer gesättigten weingeistigen Lösung in kleinen Prismen ab, auch in Aether ist sie löslich; für sich erhitzt zersetzt sie sich bei 145° unter Verpuffung. Beim Kochen der wässrigen Lösung mit Mineralsäuren entweicht Kohlensäure, es scheidet sich eine braune Substanz ab und in Lösung bleibt ein Ammoniumsalz. Kalilauge entwickelt aus der Fulminursäure in der Wärme Ammoniak und verwandelt sich in kohlensaures Salz. Die Fulminursäure wird nicht, wie die meisten Nitroverbindungen, durch Kochen mit Schwefelammonium oder essigsaurem Eisen(oxydul) zersetzt, aber mit Zink und einer Mineralsäure in Berührung wird aller Wasserstoff verschluckt uud bei Destillation mit Chlorkalk giebt sich die Atomgruppe NO_2 durch Auftreten von Chlorpikrin zu erkennen. — Brom entwickelt aus der Fulminursäure Kohlensäure und scheidet Dibromnitracetonitril ab. — Eine Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure bewirkt Zerlegung der Fulminursäure in Kohlensäure, Wasser, Ammoniak und Trinitracetonitril:

$$C(NO_2)Cy_2H_3O + 2NHO_3 = CO_2 + H_2O + NH_3 + \underset{\text{Trinitracetonitril.}}{C(NO_2)_3Cy}.$$

Die Fulminursäure ist einbasisch. — Die Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalze bilden sich beim Kochen des Knallquecksilbers mit den Chloralkalien.

Fulminursaures Kalium, $C_3N_3H_2KO_3$. — Man trägt in eine fast gesättigte, kochende Chlorkaliumlösung unter beständigem Umrühren feuchtes Knallquecksilber (auf 1 Th. Chlorkalium 2 Th. nasses Knallquecksilber), erhitzt bis

zur Lösung und filtrirt von einem sich abscheidenden gelben Niederschlag durch ein erwärmtes Filter; beim Erkalten scheidet sich ein käsiger Niederschlag, eine Verbindung von Knallquecksilber mit fulminursaurem Kalium, ab, die in Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt wird. — Die vom Schwefelquecksilber filtrirte Flüssigkeit liefert beim Abdampfen regelmässige, monoklinometrische Krystalle des fulminursauren Kaliums; sie lösen sich in 10 Th. kaltem, in weniger heissem Wasser, nicht in Weingeist und Aether, schmelzen über 225°, entwickeln Blausäure und verpuffen zuletzt; im Tiegel geglüht bleibt ein Rückstand von cyansaurem Kalium und wenig Cyankalium. — Fulminursaures Ammonium, $Ꞓ_3N_3H_2(NH_4)\Theta_3$, durch Kochen des Knallquecksilbers mit Salmiaklösung gewonnen, gleicht dem Kaliumsalz, ist aber leichter löslich. — Fulminursaures Silber, $Ꞓ_3N_3H_2Ag\Theta_3$, ist ein Niederschlag, der aus heissem Wasser in büschelförmig gruppirten, seidenglänzenden Nadeln anschiesst; er verändert sich nicht bei 150°, verpufft aber in höherer Temperatur. — Fulminursäure-Aethyläther ist eine angenehm gewürzhaft riechende Flüssigkeit, die nicht unzersetzt destillirt. Er wird durch Zuleiten von Salzsäuregas zu dem mit Weingeist übergossenen Kaliumsalz bis zur Zersetzung des letztern, Abdestilliren des Weingeists und Zusatz von wenig Wasser zum Rückstande erhalten.

Die verschiedenen Ansichten, welche sich über die Constitution der Knallsäure geltend gemacht haben, sind kurz folgende:

Liebig und Gay-Lussac hielten sie für eine zweibasische Cyansäure, die zwischen der Cyansäure und Cyanursäure angenommen werden kann, z. B. $\left.\begin{matrix}Ꞓ_2N_2\\Hg_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$; die explodirenden Eigenschaften werden durch diese Formel nicht erklärt. Da fast alle Nitroverbindungen beim Erhitzen detoniren, so glaubten Gerhardt und Laurent in den knallsauren Verbindungen ebenfalls die Atomgruppe $N\Theta_2$ annehmen zu müssen und geben dem Knallquecksilber die Formel $Ꞓ_2N(N\Theta_2)Ag_2$. Berzelius nimmt in den knallsauren Verbindungen ein Stickstoffmetall an, welches durch sein Zerfallen die Explosion bewirkt, und schreibt das Knallsilber $Ag\Theta, AgN, Ꞓ_4N\Theta_3$. —

Die hier adoptirte Formel, die der von Gerhardt vorgeschlagenen sehr nahe kommt, ist zuerst von Kekulé aufgestellt: das Auftreten von Cyanverbindungen bei zahlreichen Zersetzungen führt darauf, die Hälfte des Stickstoffs als Cyan anzunehmen, und die explodirenden Eigenschaften, sowie das Auftreten von Chlorpikrin beim Erhitzen mit Chlorkalk beweisen das Vorhandensein des zweiten Atoms N als $N\Theta_2$; auch das Verhalten des Broms gegen Knallquecksilber, wobei das Quecksilber durch Brom substituirt und Dibromnitracetonitril gebildet wird, spricht für diese Formel. Schischkoff nimmt das Molecül der knallsauren Verbindungen doppelt so gross, er sieht die Knallsäure als eine Verbindung von Nitracetonitril mit 2 At. Cyansäure, die Fulminursäure als Nitracetonitril mit 1 At. Cyansäure an:

$$\left\{\begin{matrix}Ꞓ_2H_2(N\Theta_2)N\\ ꞒNH\Theta\end{matrix}\right. , \quad \left\{\begin{matrix}Ꞓ_2H_2(N\Theta_2)N\\ ꞒNH\Theta\\ ꞒNH\Theta\end{matrix}\right. .$$

Fulminursäure. Knallsäure.

Fulminursäure entstände hiernach aus der Knallsäure durch Abscheidung 1 At. Cyansäure. In der Knallsäure wäre nur $\frac{1}{4}$ des Stickstoffs als $N\Theta_2$, während Kekulé's Formel $\frac{1}{2}$ des Stickstoffs in dieser Form darin annimmt; eine mit Natronkalk ausgeführte Stickstoffbestimmung des Knallquecksilbers müsste, wenn Schischkoff's Formel richtig wäre (da wenigstens aller nicht als $N\Theta_2$ vorhandene Stickstoff gefunden würde), 7,4 Proc. N oder mehr geben, Kekulé fand jedoch nur 6,2 Proc. N. Ferner, wenn das Molecül der Knallsäure 2 At. Cyansäure, das der Fulminursäure nur 1 At. Cyansäure einschlösse, müsste die Knallsäure jedenfalls bei Behandlung mit Brom ausser Dibromnitracetonitril Kohlensäure entwickeln, da beide Producte aus der Fulminursäure bei Einwirkung

des Broms resultiren; die knallsauren Salze entwickeln jedoch mit Brom nur Dibromnitracetonitril und keine Kohlensäure.

§. 178. Dibromnitracetonitril, $Ꞓ(N\Theta_2)Br_2Cy$. (Kekulé, Ann. 105, 281.) Es entsteht aus Knallquecksilber oder Fulminursäure und Brom (siehe vorig. §.) und schiesst aus Alkohol und Aether in grossen Krystallen an, die bei 50° schmelzen, bei 130° bis 135° anfangen zu sieden, sich aber zugleich zersetzen, in Wasser unlöslich sind und mit Wasserdämpfen unzersetzt verflüchtigt werden können; schon bei gewöhnlicher Temperatur entwickeln sie die Augen heftig reizende Dämpfe.

Trinitracetonitril, $Ꞓ(N\Theta_2)_3Cy$. (Schischkoff, Ann. 101, 215; Ann. de Ch. et de Ph. 49, 310.) — In ein abgekühltes Gemisch gleicher Volumen Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure bringt man ein fulminursaures Salz in kleinen Portionen, wobei Wärme frei wird, sich Kohlensäure entwickelt und ein Oel an die Oberfläche steigt, das nach dem Waschen mit Wasser, Trocknen mit Chlorcalcium und Destilliren bei 60° im Luftstrome rein erhalten wird. Es bildet eine weisse, krystallinische, bei 41°,6 schmelzende Masse, die sich über 60° zersetzt, bei 220° heftig detonirt; sie ist schwerer als Wasser, löst sich unverändert in Aether, in Weingeist dagegen unter Zersetzung und entwickelt mit kaltem Wasser übergossen langsam Kohlensäure. Diese Zersetzung wird von kochendem Wasser rasch bewirkt und erfolgt nach der Gleichung:

$$Ꞓ(N\Theta_2)_3Cy + 2H_2\Theta = Ꞓ\Theta_2 + \underset{\text{Trinitromethyl-ammonium.}}{Ꞓ(N\Theta_2)_3(NH_4)}.$$

Schwefelwasserstoff in die ätherische Lösung des Trinitracetonitrils geleitet bewirkt folgende Zersetzung:

$$C(N\Theta_2)_3Cy + 4H_2S = 4S + 2H_2\Theta + \underset{\text{Ammonium-binitracetonitril.}}{Ꞓ(N\Theta_2)2(NH_4)Cy}.$$

In beiden Producten ist also für H die einatomige Gruppe NH_4 getreten.

Trinitromethylammonium, $Ꞓ(N\Theta_2)_3(NH_4)$, wird auch aus Weingeist und Trinitracetonitril gewonnen, ohne dass aber Kohlensäure frei wird, welche zur Bildung einer ätherartigen noch nicht untersuchten Verbindung Veranlassung giebt. Das Trinitromethylammonium schiesst in gelben Krystallen an, die leicht in Wasser und kochendem Weingeist, wenig in kaltem Weingeist und Aether löslich sind und sich beim Erhitzen zersetzen. Kalk entwickelt schon in der Kälte aus ihnen Ammoniak und concentrirte Schwefelsäure setzt eine sauer reagirende Substanz in Freiheit von der Zusammensetzung $Ꞓ(N\Theta_2)_3H$; diese ist Nitroform (Chloroform, dessen Cl durch $N\Theta_2$ substituirt ist) genannt. (Schischkoff, Ann. 103, 364.) Das Nitroform krystallisirt unter 15° in Würfeln, lässt sich für sich nicht unzersetzt destilliren, explodirt bei raschem Erhitzen heftig, löst sich ziemlich leicht in Wasser, reagirt sauer und bildet Salze; mit Ammoniak erzeugt es wieder Trinitromethylammonium.

Ammoniumbinitracetonitril, $C(N\Theta_2)_2(NH_4)Cy$. (Schischkoff und Rosing, Ann. 104, 249.) — Es krystallisirt aus heisser, wässriger Lösung in glänzenden Nadeln, die auch in Weingeist, aber nicht in Aether löslich sind, bei 100° sich langsam verflüchtigen, bei stärkerem Erhitzen verpuffen. Concentrirte Kalilauge entwickelt erst in der Wärme Ammoniak und bildet ein aus heissem Wasser in hellgelben Blättchen krystallisirendes Salz, welches $5(C_2(N\Theta_2)_2HK) + 2NK\Theta_3 + H_2\Theta$ zusammengesetzt ist; auch nach dem Kochen mit Wasser und Silberoxyd setzen sich beim Erkalten schöne, in der Hitze explodirende Krystalle ab, von der Zusammensetzung $C(N\Theta_2)_2(NH_3Ag)Cy$.

Concentrirte Schwefelsäure zersetzt das Ammoniumbinitracetonitril langsam und bei gelindem Erwärmen sammelt sich auf der Schwefelsäure eine Oelschicht, die in einer Kältemischung krystallisirt; die Krystalle schmelzen beim Herausnehmen aus der Kältemischung, besitzen die empirische Zusammensetzung $C_5HN_5\Theta_4$, explodiren beim Erhitzen, lösen sich nicht in Wasser und schwierig in wässrigem Ammoniak.

§. 179. Cyansäure, $\left.\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\right\}\Theta$. — Die Verbindung $CNH\Theta$ hat im isolirten Zustande, in den Salzen und zusammengesetzten Aethern die Formel der Cyansäure, es ist in ihr das Radical Cyan, CN, enthalten. Sehr leicht setzen sich jedoch ihre Elemente in der Art um, dass Verbindungen des Radicals Carbonyl, $C''\Theta$, resultiren, und wirklich besitzt sie auch dieselbe Zusammensetzung wie das Carbimid, $\left.\begin{matrix}C''\Theta\\H\end{matrix}\right\}N$.

Cyansaures Kalium bildet sich zugleich mit Cyankalium, wenn Cyangas über glühendes kohlensaures Kalium oder in Kalilauge geleitet wird; ferner aus Cyankalium beim Schmelzen an der Luft oder mit leicht reducirbaren Metalloxyden (Bleioxyd). Es gelingt nicht, aus den Lösungen der Salze durch Zusatz einer Säure die Cyansäure zu gewinnen, denn der grösste Theil zersetzt sich augenblicklich mit Wasser in Kohlensäure und Ammoniak,

$$CNH\Theta + H_2\Theta = C\Theta_2 + NH_3,$$

und der Zersetzung entgeht nur eine geringe Menge, die der entweichenden Kohlensäure einen stechenden Geruch ertheilt. Soll die Säure, ohne diese Zersetzung zu erleiden, aus einem Salze abgeschieden werden, so muss man deshalb das Wasser bei der Reaction ausschliessen; wird z. B. trocknes Salzsäuregas über cyansaures Silber geleitet, so wird die Cyansäure in Freiheit gesetzt, verbindet sich aber mit 1 At. HCl. — Wöhler entdeckte 1822 eine Methode zur Darstellung der reinen Cyansäure: Cyanursäure wird getrocknet und in einer kleinen Retorte der Destillation unterworfen; mit der Retorte verbindet man eine durch Eis gekühlte Vorlage, in welcher sich die Cyansäure condensirt. Die Cyanursäure ist polymerisch mit der Cyansäure und 1 Mol. zerfällt in höherer Temperatur in 3 Mol. Cyansäure, $C_3N_3H_3\Theta_3 = 3CNH\Theta$.

Harnstoff liefert bei der Destillation mit Phosphorsäureanhydrid ebenfalls Cyansäure. (Weltzien, Ann. 107, 219.)

Die Cyansäure ist eine farblose, leicht bewegliche, heftig riechende und die Augen stark zu Thränen reizende Flüssigkeit; ein Tropfen auf die Haut gebracht erregt eine schmerzhafte Entzündung. Sie lässt sich nur in wasserfreiem Aether gelöst längere Zeit aufbewahren; die reine Säure verändert sich schon in einigen Stunden in der mit Eis gekühlten Vorlage, und in sehr kurzer Zeit, wenn man die Vorlage die Temperatur der Luft annehmen lässt; sie wird dann unter Wärmeentwickelung trübe, geräth ins Kochen und verwandelt sich in einen weissen, in Wasser unlöslichen Körper, das Cyamelid. Mit Wasser zerlegt sie sich in Kohlensäure und Ammoniak, mit wasserfreiem Weingeist vereinigt sie sich zu Allophansäure-Aethyläther und mit Aldehyd zu Trigensäure.

Die Verbindung mit Salzsäure, ꞒNHΘ, HCl, aus cyansaurem Silber und trocknem Salzsäuregas entstehend, ist eine wasserhelle, stechend riechende Flüssigkeit, welche von Wasser mit grösster Heftigkeit in Salmiak und Kohlensäure zersetzt wird. (Wöhler.)

Cyansaures Kalium, ꞒNKΘ. — Man entwässert 8 Th. Blutlaugensalz, bringt sie mit 3 Th. Potasche in einem Tiegel zum Schmelzen und trägt in kleinen Portionen 15 Th. Mennige in die Schmelze; sobald sich das Blei am Boden angesammelt hat, giesst man die Salzmasse ab und zieht sie nach dem Pulvern mit kochendem Weingeist aus; aus der weingeistigen Lösung setzt sich beim Erkalten das cyansaure Kalium, ähnlich dem chlorsauren Salze, in blättrigen Krystallen ab. — In Wasser ist es leicht löslich, zersetzt sich aber in der Lösung, langsam in der Kälte, schneller beim Erwärmen, in kohlensaures Kalium und Ammoniak; beim Erhitzen schmilzt es, und kommt es dabei mit leicht reducirbaren Metalloxyden in Berührung, so wird es in kohlensaures Salz verwandelt. Salpetersaures Silber bringt in der Lösung des cyansauren Kaliums einen weissen, in Ammoniak und Salpetersäure löslichen Niederschlag von cyansaurem Silber, ꞒNAgΘ, hervor; auch beim Abdampfen einer Harnstofflösung mit salpetersaurem Silber entsteht dieses Salz neben salpetersaurem Ammonium.

Besonders merkwürdig ist das cyansaure Ammonium, ꞒN(NH$_4$)Θ. — Es entsteht beim Zusammentreffen von Cyansäuredämpfen und Ammoniakgas, oder auch beim Einleiten des Ammoniaks in eine ätherische Lösung der Cyansäure, und ist eine weisse Masse, die sich leicht in Wasser, schwer in heissem absolutem Weingeist löst und mit Kali Ammoniak, mit Säuren Kohlensäure, der Cyansäuredämpfe beigemengt sind, entwickelt. Lässt man aber die Lösung einige Zeit stehen, oder erwärmt man sie, so entwickeln weder die Alkalien Ammoniak, noch die Säuren Kohlensäure, und beim Verdunsten derselben erhält man Krystalle von Harnstoff. (Wöhler.)

Es ist oben ein amorpher Körper erwähnt, das Cyamelid, auch unlösliche Cyanursäure genannt, in welchen sich die Cyansäure in kurzer Zeit verwandelt. Das Cyamelid muss isomerisch mit der Cyansäure sein, denn es ist das einzige Product, welches sich aus dieser bildet, und verwandelt sich beim Erhitzen auch wieder in Cyansäure; es ist unlöslich in Wasser, Weingeist und Aether, löst sich dagegen in Ammoniak und in Kalilauge und giebt beim Verdunsten der kalischen Lösung cyanursaures Kalium.

Die Aether der Cyansäure sind 1848 von Wurtz entdeckt. (Ann. 71, 327.) Sie entstehen bei Destillation eines trocknen Gemenges von

cyansaurem Kalium mit ätherschwefelsauren Salzen zugleich mit den Aethern der Cyanursäure; auch die Aether der Cyanursäure liefern bei gewissen Zersetzungen die Cyansäureäther. (Limpricht, Ann. 105, 395.)

Sie sind unverändert siedende Flüssigkeiten, die sich mit anderen Verbindungen äusserst leicht zersetzen. Bei allen diesen Metamorphosen verhalten sich die Aether wie Carbimid, in welchen der Wasserstoff durch ein Alkoholradical substituirt ist, z. B.: $\left.\begin{matrix}CN\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ wie $\left.\begin{matrix}CO\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N$;

Cyansäure-Aethyläther. Aethyl-Carbimid.

es tritt entweder Kohlensäure aus, oder es bildet sich ein Amid der Kohlensäure. (Wurtz, Ann. 71, 327; 80, 346; 88, 314.)

Cyansäure-Methyläther, $CN(CH_3)O$, ist ein sehr flüchtiges Liquidum, das sich gegen Reagentien wie der Aethyläther verhält.

Cyansäure-Aethyläther, $CN(C_2H_5)O$. — Leicht bewegliches, wasserhelles Liquidum, von heftigem, stark zu Thränen reizendem Geruche; es besitzt das spec. Gew. 0,8981 (bei?), siedet bei 60° und hat die Dampfdichte 2,46; in Aether ist es unzersetzt löslich.

Mit Ammoniak bildet der Cyansäure-Aethyläther Aethylharnstoff:

$$C_3H_5NO + NH_3 = \underset{\text{Aethylharnstoff.}}{C_3H_8N_2O};$$

mit Methylamin Methyl-Aethylharnstoff, mit Aethylamin Biäthylharnstoff, u. s. w.:

$$C_3H_5NO + C_2H_7N = \underset{\text{Biäthylharnstoff.}}{C_5H_{12}N_2O};$$

von Wasser wird er unter Kohlensäureentwickelung in Biäthylharnstoff verwandelt, welcher das Product zweier unmittelbar auf einander folgender Zersetzungen ist:

$$1.\quad C_3H_5NO + H_2O = \underset{\text{Aethylamin.}}{C_2H_7N} + CO_2,$$

$$2.\quad C_3H_5NO + C_2H_7N = \underset{\text{Biäthylharnstoff.}}{C_5H_{12}N_2O};$$

mit Weingeist vereinigt er sich zu Aethylcarbaminsäure-Aethyläther:

$$\underset{\text{Aethylcarbimid-Cyansäure-Aethyläther.}}{\left.\begin{matrix}CO\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N} + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O = \underset{\text{Aethylcarbaminsäure-Aethyläther.}}{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\C_2H_5\\CO\end{matrix}\right\}N\\ \left.C_2H_5\right\}O\end{matrix}};$$

beim Kochen mit Kali entsteht kohlensaures Kalium und Aethylamin:

$$C_3H_5NO + 2KHO = \underset{\text{Aethylamin.}}{C_2H_7N} + CK_2O_3;$$

bei Digestion mit Natriumäthylat bildet sich Triäthylamin:

$$C_3H_5NO + 2C_2H_5NaO = \underset{\text{Triäthylamin.}}{C_6H_{15}N} + CNa_2O_3;$$

Essigsäure wird unter Kohlensäureentwickelung in Aethylacetamid verwandelt:

$$C_3H_5NO + C_2H_4O_2 = \underset{\text{Aethylacetamid.}}{C_4H_9NO} + CO_2;$$

Essigsäureanhydrid bildet mit ihm Aethyldiacetamid:

$$C_3H_5NO + C_4H_6O_3 = \underset{\text{Aethyldiacetamid.}}{C_6H_{11}NO_2} + CO_2.$$

Mit trockner Salzsäure vereinigt sich der Cyansäure-Aethyläther, C_3H_5NO,HCl. Dieselbe Verbindung destillirt beim Erhitzen des Biäthylharnstoffs in Salzsäuregas über. Sie ist eine bei 95° siedende Flüssigkeit, die äusserst penetrant riecht und von Wasser mit der grössten Heftigkeit in Kohlensäure und salzsaures Aethylamin zersetzt wird. (Habich und Limpricht, Ann. 109, 107.)

Cyansäure-Amyläther, $CN(C_5H_{11})O$, ist ein bei etwa 100° siedendes Liquidum.

Eine Reihe mit den Cyansäureäthern isomerischer Basen ist von Cloez (Ann. 102, 354) entdeckt; sie bilden sich bei Einwirkung des Chlorcyans auf die Natriumalkoholate. Wendet man Natriumäthylat an, das in absolutem Weingeist gelöst ist, so scheidet sich Chlornatrium ab und das Filtrat hinterlässt beim Verdunsten im Wasserbade eine syrupartige Flüssigkeit, welche die neue Base, das Cyanätholin, C_3H_5NO, ist. Es löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, besitzt bei 15° das spec. Gew. 1,1271, riecht schwach, lässt sich nicht unzersetzt destilliren, entwickelt beim Erhitzen mit concentrirter Kalilauge Ammoniak und bildet mit den meisten Säuren krystallisirbare Salze.

§. 180. Cyanursäure, $C_3N_3H_3O_3 + 2H_2O$. — Sie wurde 1828 von Serullas bei Zersetzung des festen Chlorcyans mit Wasser entdeckt, im folgenden Jahre von Wöhler beim Erhitzen des Harnstoffs gewonnen und von ihm in Gemeinschaft mit Liebig untersucht.

Die Cyanursäure ist dreibasisch und durch Zusammenlagerung dreier Molecüle der Cyansäure entstanden. Sie kann durch Erhitzen, oder wenn einige ihrer Salze geschmolzen, oder ihre Aether gewissen Metamorphosen unterworfen werden, sich wieder in Cyansäure verwandeln. Umgekehrt setzen die Derivate der Cyansäure sich leicht in die der Cyanursäure um: Das Chlorür der Cyansäure geht beim Aufbewahren in das Chlorür der Cyanursäure über, cyansaure Salze liefern bei der Destillation mit ätherschwefelsauren Salzen neben den Aethern der Cyansäure die der Cyanursäure, Cyansäure-Phenyläther wird in Berührung mit Triäthylphosphin zu Cyanursäure-Phenyläther, u. s. w.

Die Cyanursäure kann am vortheilhaftesten aus dem Harnstoff dargestellt werden: entweder indem man denselben für sich erhitzt, bis er fest geworden ist und kein Ammoniak mehr entwickelt und den Rückstand — unreine Cyanursäure — durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser reinigt; oder indem der Harnstoff im Chlorstrome erhitzt, der Rückstand zur Entfernung des Salmiaks mit kaltem Wasser gewaschen und dann aus kochendem Wasser umkrystallisirt wird (Wurtz, Ann. 64, 307); oder endlich, indem man trocknen Harnstoff mit Salzsäuregas sättigt, auf 145° erhitzt und nach Beendigung der dann eintretenden heftigen Reaction den Rückstand aus heissem Wasser umkrystallisirt. (De Vry, Ann. 61, 249.) — Die Cyanursäure bildet sich ferner

bei trockner Destillation der Harnsäure, bei Zersetzung des festen Chlorcyans mit Wasser und beim Erhitzen mehrerer Cyanamide mit Säuren oder Alkalien.

Die Cyanursäure schiesst in wasserhellen, an der Luft verwitternden Krystallen an, die geruchlos sind, schwach sauer schmecken und Lackmus röthen; sie lösen sich in 40 Th. kaltem Wasser, leichter in heissem Wasser und in Alkohol. Die Cyanursäure ist löslich in concentrirter Schwefelsäure und wird durch Wasser wieder daraus gefällt; aus heisser Schwefelsäure oder Salzsäure schiesst sie beim Erkalten in wasserfreien Quadratoktaedern an, kocht man aber anhaltend mit starken Säuren, so wird sie in Kohlensäure und Ammoniak zerlegt.

Beim Erhitzen etwas über 360° verflüchtigt sich die Cyanursäure als Cyansäure; die cyanursauren Salze der Alkalimetalle gehen beim Erhitzen in cyansaure Salze über. — Phosphorchlorid bildet beim Erhitzen mit der Cyanursäure festes Chlorcyan.

Die Cyanursäure ist dreibasisch; ihre Salze sind mit Ausnahme der Alkalisalze schwer löslich oder unlöslich in Wasser; von den Salzen mit 3 At. Metall sind nur das Blei- und Silbersalz dargestellt.

Cyanursaures Kalium, $C_3N_3H_2KO_3$, krystallisirt in glänzenden Würfeln beim Verdunsten der Lösung von Cyanursäure in wässrigem Kali. Wird die kalische Lösung mit Weingeist vermischt, so fällt ein Salz $C_3N_3HK_2O_3$ in Nadeln. — Cyanursaures Silber, $C_3N_3Ag_3O_3$, ist ein krystallinischer Niederschlag, den salpetersaures Silber in ammoniakalischer Cyanursäurelösung hervorbringt.

Die Aether der Cyanursäure sind 1848 von Wurtz gleichzeitig mit den Cyansäureäthern entdeckt (Ann. 71, 327); wie schon bei den Cyansäureäthern angeführt wurde, geht bei der Destillation des cyansauren Kaliums mit ätherschwefelsauren Salzen ein Gemenge der Cyansäure- und Cyanursäureäther über. Wird ein cyanursaures Salz mit ätherschwefelsauren Salzen erhitzt, so besteht das Destillat aus Cyanursäure-Aethern ohne Beimengung der Cyansäureäther; Jodäthyl mit cyanursaurem Silber erhitzt liefert ebenfalls Cyanursäureäther.

Bei der dreibasischen Cyanursäure kann man drei Reihen von Aethern erwarten, gebildet durch Vertretung von 1, 2 und 3 At. H durch 1, 2 oder 3 At. eines Alkoholradicals; dargestellt sind aber erst die beiden letzteren, die neutralen Aether und die Biäthylcyanursäure. — Die Cyanursäureäther sind krystallisirende, unzersetzt flüchtige Verbindungen, die durchaus nicht die leichte Veränderlichkeit der Cyansäureäther besitzen. Mit diesen zeigen sie das gleiche Verhalten bei der Destillation mit Kali in ein kohlensaures Salz und eine Aminbase zu zerfallen:

$$C_3N_3(C_2H_5)_3O_3 + 6\,KHO = 3\,C_2H_7N + 3\,CK_2O_3.$$

Cyanursäure-Methyläther, $C_3N_3(CH_3)_3O_3$. — Alkalisch reagirendes cyanursaures Kalium wird mit methylschwefelsaurem Kalium destillirt. Das Destillat liefert beim Umkrystallisiren aus Weingeist den Aether in kleinen prismatischen Krystallen, die bei 140° schmelzen, sich bei 295° verflüchtigen und die Dampfdichte 5,92 besitzen.

Cyanursäure-Aethyläther, $C_3N_3(C_2H_5)_3O_3$. — Das bei Destillation gleicher Gewichtsmengen des äthylschwefelsauren und cyanursauren Kaliums erhaltene Product wird in kochendem Weingeist gelöst und die beim Erkalten sich absetzenden Krystalle mehrere Male aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt.

Farblose, rhombische Krystalle, die bei 85° schmelzen, bei 276° sieden und die Dampfdichte 7,37 besitzen; sie lösen sich leicht in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in kochendem Wasser und verflüchtigen sich mit den Wasserdämpfen beim Kochen der wässrigen Lösung. Concentrirte Salpetersäure zersetzt den Cyanuräther auch beim Kochen nicht; Phosphorchlorid kann mit ihm erhitzt werden ohne einzuwirken. — Chlor wirkt erst über 100° auf den trocknen Aether und verwandelt ihn in $C_9H_{11}Cl_4N_3O_3$; diese Verbindung ist in der Kälte hart, vollkommen durchsichtig, selten krystallinisch, wird beim Erwärmen dünnflüssig und zersetzt sich in höherer Temperatur; die weingeistige Lösung giebt mit weingeistigem Kali einen Niederschlag von Chlorkalium und kohlensaurem Kalium, während eine Substanz $C_8H_{11}Cl_2N_3O_2$ in Lösung bleibt und sich aus derselben nach Entfernung des überschüssigen Kali's beim Abdampfen als zähe Masse absetzt.

Concentrirte Kalilauge zerlegt bei der Destillation den Cyanuräther in Kohlensäure und Aethylamin; es treten dabei mehrere Zwischenproducte auf, die bequemer durch Zersetzung des Cyanuräthers mit Barytwasser zu erhalten sind. Beim Kochen mit Barytwasser fällt kohlensaures Barium und die mit Kohlensäure vom überschüssigen Baryt befreite Lösung hinterlässt beim Abdampfen ein dickflüssiges, fast geruchloses Oel, $C_8H_{17}N_3O_2$:

$$C_9H_{15}N_3O_3 + H_2O = \underset{\text{Oelförmiges Product.}}{C_8H_{17}N_3O_2} + CO_2.$$

Dieser Körper $C_8H_{17}N_3O_2$ ist leicht in Weingeist und Aether, schwer in Wasser löslich und zerlegt sich bei etwa 200° in Cyansäureäther und Biäthylharnstoff:

$$C_8H_{17}N_3O_2 = \underset{\text{Cyansäureäther.}}{C_3H_5NO} + \underset{\text{Biäthylharnstoff.}}{C_5H_{12}N_2O}.$$

Der Biäthylharnstoff endlich zerlegt sich beim Erhitzen in einem Strome Salzsäuregas in Verbindungen dieser Säure mit Aethylamin und Cyansäureäther. (Habich und Limpricht, Ann. 109, 104.)

Biäthylcyanursäure, $C_3N_3H(C_2H_5)_2O_3$. — Die Mutterlauge von den Krystallisationen des rohen Cyanuräthers wird mit Barytwasser gekocht, der Baryt mit Schwefelsäure entfernt und das Filtrat verdunstet. Es setzt sich Biäthylcyanursäure ab, die aus Weingeist in Rhomboedern oder in sechsseitigen Säulen mit rhomboedrischer Zuspitzung krystallisirt; sie löst sich leicht in Weingeist, Aether und heissem Wasser, schmilzt bei 173° und verflüchtigt sich in höherer Temperatur unzersetzt. In den Alkalien löst sie sich sehr leicht, scheidet

sich aber beim Eindampfen der Lösung wieder im isolirten Zustande ab; die ammoniakalische Lösung giebt mit Silberlösung einen aus weissen Nadeln bestehenden Niederschlag, $C_3 N_3 Ag(C_2 H_5)_2 O_3$, und wird auch von Bleizucker und essigsaurem Kupfer gefällt; der Bleiniederschlag liefert bei Destillation mit äthylschwefelsaurem Kalium Cyanuräther. — Bei Destillation mit Kali entwickelt die Biäthylcyanursäure Ammoniak und Aethylamin. (Limpricht, Ann. 74, 210. Habich und Limpricht l. c.)

§. 181. Sulfocyansäure (Rhodanwasserstoffsäure), $\left.\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\right\}S$. — Sie wurde 1808 von Porret entdeckt. Die Sulfocyansäure kann als Cyansäure angesehen werden, deren Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist. Wie die cyansauren Salze sich durch directe Sauerstoffaufnahme aus vielen Cyanmetallen bilden, so entstehen sulfocyansaure Salze durch Vereinigung vieler Cyanüre mit Schwefel: Cyankalium mit Schwefel geschmolzen geht in Sulfocyankalium über, dasselbe Salz bildet sich schon beim Kochen einer Cyankaliumlösung mit Schwefel; Mehrfach-Schwefelkalium in Cyangas geschmolzen wird zu Sulfocyankalium. Blausäure und Mehrfach-Schwefelammonium in wässriger Lösung erwärmt liefern Sulfocyanammonium. — Sulfocyansäure bildet sich beim Kochen des Xanthogenamids mit Barytwasser (§. 170) und wenn über Natriumamid Schwefelkohlenstoff geleitet wird. Sulfocyanverbindungen finden sich im Speichel und in dem Oele einiger Cruciferen, z. B. im Senföl.

Die wasserfreie Sulfocyansäure wird aus getrocknetem Sulfocyanquecksilber dargestellt, das man mit trocknem Chlorwasserstoff oder Schwefelwasserstoff zerlegt. Sie ist ein farbloses Oel, das in der Kälte erstarrt und sich bald in Blausäure und einen gelben Körper, Persulfocyansäure, zerlegt. (Wöhler.)

Zur Darstellung der verdünnten Sulfocyansäure zerlegt man in Wasser vertheiltes Sulfocyansilber oder Sulfocyanquecksilber mit Schwefelwasserstoff, oder destillirt Sulfocyankalium mit verdünnter Schwefelsäure. Die wässrige Säure riecht stechend, der Essigsäure ähnlich, schmeckt sauer und wirkt giftig; sie hält sich länger unzersetzt, als die wasserfreie Säure, setzt aber beim Stehen ebenfalls Krystalle der Persulfocyansäure ab; dieselbe Verbindung entsteht beim Kochen der Lösung zugleich mit Kohlensäure, Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff, Blausäure und Ammoniak. In der mit Schwefelwasserstoff gesättigten Lösung geht die Sulfocyansäure allmälig in Schwefelkohlenstoff und Ammoniak über:

$$CNHS + H_2S = CS_2 + NH_3.$$

Wird die wässrige Säure auf Zink gegossen, so entwickelt sich Schwefelwasserstoff. — Chlor und Salpetersäure scheiden ein amorphes gelbes Pulver (Persulfocyan) ab.

Die Sulfocyansäure und ihre Salze sind leicht an der rothen Färbung zu erkennen, die sie in Salzen des Eisenoxyds hervorbringen.

Sulfocyankalium (Rhodankalium), $CNKS$. — Man gewinnt es durch Zusammenschmelzen von 46 Th. entwässertem Blutlaugensalz mit 17 Th.

Potasche und 32 Th. Schwefel; die ruhig fliessende Masse wird aus dem Tiegel gegossen, nach dem Erkalten gepulvert und mit kochendem Weingeist ausgezogen. Aus der weingeistigen Lösung krystallisirt das Sulfocyankalium in langen zerfliesslichen Nadeln, die sich in wässriger Lösung, namentlich rasch beim Kochen derselben, unter Ammoniakentwickelung zersetzen und bei Luftabschluss ohne Zersetzung geschmolzen werden können. Das Schwefelcyanammonium, $CN(NH_4)S$, stellt man aus Schwefelammonium und Blausäure dar. 2 Th. Ammoniak von 0,95 spec. Gew. werden mit Schwefelwasserstoff gesättigt, mit 6 Th. desselben Ammoniaks, der Blausäure aus 6 Th. Blutlaugensalz und 2 Th. Schwefelblumen digerirt, filtrirt und zur Krystallisation verdunstet. — Zerfliessliche und auch in Alkohol leicht lösliche Krystalle, die bei 145° schmelzen, bei 200° sich bräunen, dabei Schwefelkohlenstoff und Ammoniak entwickeln, und einen erst in dunkler Rothglühhitze sich verflüchtigenden Rückstand (von Melam und Hydromellon) lassen.

Die Aether der Sulfocyansäure werden durch Destillation concentrirter Lösungen von Sulfocyankalium und ätherschwefelsauren Salzen, oder einer mit den Alkoholchlorüren vermischten Lösung des Sulfocyankaliums gewonnen. Sie sind unzersetzt siedende, lauchartig riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeiten, die von weingeistigem Schwefelkalium in Sulfocyankalium und ein Sulfür des Alkohols zerlegt werden:

$$2CN(C_2H_5)S + K_2S = (C_2H_5)_2S + 2CNKS;$$

beim Kochen mit wässrigem oder weingeistigem Kali ein Bisulfür des Alkohols, Cyankalium und cyansaures Kalium liefern:

$$2CN(C_2H_5)S + K_2O = (C_2H_5)_2S_2 + CNK + CNKO;$$

beim Kochen mit Salpetersäure zu ätherschwefliger Säure (z. B. $C_2H_6SO_3$) oxydirt werden.

Sulfocyanmethyl, $CN(CH_3)S$. (Cahours 1845.) — Bei 133° siedende Flüssigkeit, deren spec. Gew. 1,0879 bei 0° ist.

Sulfocyanäthyl, $CN(C_2H_5)S$. (Cahours, Ann. 61, 99. Muspratt, Ann. 65, 253.) — Es ist ein farbloses Liquidum, das bei 146° siedet und bei 16° das spec. Gew. 1,020 besitzt.

Sulfocyanamyl, $CN(C_5H_{11})S$. (Medlock, Ann. 69, 222.) — Farblose Flüssigkeit, welche bei 197° siedet und bei 20° das spec. Gew. 0,905 besitzt.

Sulfocyansäure-Aethylglycoläther, $\left.\begin{matrix}\overset{''}{C_2H_4}\\(CN)_2\end{matrix}\right\}S_2$, ist schon §. 148 beschrieben.

Bei freiwilliger Zersetzung der Sulfocyansäure, oder wenn die Lösung eines ihrer Salze mit Salzsäure oder Chlor behandelt wird, entstehen einige Producte, deren chemische Natur noch nicht hinlänglich aufgeklärt ist. — Persulfocyansäure (Xanthanwasserstoffsäure), $C_2N_2H_2S_3 = Cy_2H_2S_3$, bildet sich aus der Sulfocyansäure zugleich mit Blausäure:

$$3CNHS = CNH + C_2N_2H_2S_3;$$

sie scheidet sich aus einer Sulfocyankaliumlösung, die mit dem sechsfachen Volumen concentrirter Salzsäure vermischt wurde, nach 24 Stunden in gelben Krystallen ab. Diese Krystalle sind nicht in Weingeist, Aether und kochendem Wasser, etwas mehr in heissem Wasser löslich, entwickeln bei 200° Schwefelkohlenstoff, Ammoniak und Schwefel, und lassen einen Rückstand von Melam und Hydromellon. — Alkalien zerlegen die Persulfocyansäure in Sulfocyansäure und Schwefel. — Persulfocyan, $Є_3 H N_3 Ѕ_3 = Cy_3 H Ѕ_3$, wird beim Einleiten von Chlor in eine Sulfocyankaliumlösung oder Kochen derselben mit verdünnter Salpetersäure als pomeranzengelbes, amorphes Pulver gefällt; es ist unlöslich in Wasser, Weingeist und Aether, löslich in concentrirter Schwefelsäure, woraus es durch Wasser wieder unverändert abgeschieden wird, und entwickelt beim Erhitzen Schwefelkohlenstoff, Schwefel und hinterlässt Hydromellon.

§. 182. Chlorcyan. — Man kennt drei Verbindungen des Cyans mit Chlor, die gleiche procentische Zusammensetzung, aber verschiedenes Atomgewicht besitzen; auch in ihrem Aggregatzustande bei 0° differiren sie, indem das eine bei dieser Temperatur gasförmig, das andere flüssig und das dritte fest ist. Ihre Formeln sind:

$Є N Cl = Cy Cl$, gasförmig;
$Є_2 N_2 Cl_2 = Cy_2 Cl_2$, flüssig;
$Є_3 N_3 Cl_3 = Cy_3 Cl_3$, fest.

Das gasförmige Chlorcyan, $Є N Cl$, ist das der Cyansäure entsprechende Chlorür; das feste Chlorcyan, $Є_3 N_3 Cl_3$, ist das Chlorür der Cyanursäure; eine dem flüssigen Chlorcyan, $Є_2 N_2 Cl_2$, entsprechende Säure, die $Є_2 N_2 H_2 Θ_2$ zusammengesetzt und zweibasisch sein würde, ist noch nicht entdeckt.

Gasförmiges Chlorcyan, $\left.\begin{matrix}Cy\\Cl\end{matrix}\right\}$. — Es wurde schon 1787 von Berthellot beobachtet, aber erst später von Serullas rein dargestellt. Trocknes Chlor und Cyan vereinigen sich nicht; das gasförmige Chlorcyan (zugleich mit dem flüssigen) entsteht bei Einwirkung des Chlors auf Blausäure oder ein Cyanmetall, z. B. Cyankalium oder Cyanquecksilber. Am einfachsten ist die Darstellung aus Cyanquecksilber: Kalte Cyanquecksilberlösung, von welcher man mehrere Liter anwendet, wird mit Chlor gesättigt und das gebildete Chlorcyan durch Erwärmen der wässrigen Lösung ausgetrieben; um es frei von Wasser und dem flüssigen Chlorcyan zu bekommen, leitet man es zuerst durch Chlorcalcium, darauf durch ein mit Eis auf 0° abgekühltes Gefäss, in welchem sich das flüssige Chlorcyan condensirt, und aus diesem in Glasröhren, die mittelst Chlorcalcium und Schnee unter — 12° abgekühlt werden; das Chlorcyan condensirt sich in diesen Glasröhren, die man zuschmilzt, so lange sie sich noch in der Kältemischung befinden.

Das Chlorcyan krystallisirt bei — 18° in langen Nadeln, die bei — 15° schmelzen und bei — 12° sieden; bei + 12° wird es durch einen Druck von vier Atmosphären flüssig. Es ist farblos, besitzt einen unerträglich penetranten Geruch und reizt die Augen stark zu Thränen. Wasser löst sein 25faches, Alkohol sein 100faches und Aether sein

50faches Volumen; die weingeistige Lösung zersetzt sich in einigen Tagen in Salmiak und Carbaminsäure-Aethyläther. (§. 165.) — Es verwandelt sich beim Aufbewahren in zugeschmolzenen Röhren mit der Zeit in festes Chlorcyan.

Kalilauge zerlegt es in Cyansäure und Salzsäure:

$$\text{CNCl} + H_2\text{O} = \text{CNHO} + \text{HCl}.$$

Natriumalkoholat in absolutem Alkohol gelöst bildet damit Chlornatrium und Cyanätholin (§. 177); trocknes Ammoniakgas oder eine ätherische Ammoniaklösung wird vom Chlorcyan in Cyanamid und Salmiak verwandelt:

$$\text{CNCl} + 2\,NH_3 = NH_4Cl + \underset{\text{Cyanamid.}}{CH_2N_2}.$$

Ganz ähnlich ist das Verhalten gegen andere vom Typus Ammoniak sich ableitende Verbindungen, z. B. Methylamin, Aethylamin, Anilin, Toluidin, Aethylanilin u. s. w. (Cahours und Cloez, Ann. 90, 91):

$$\text{CNCl} + 2\underset{\text{Aethylamin.}}{C_2H_7N} = C_2H_7N, HCl + \underset{\text{Cyanäthylamin.}}{C_2H_6(Cy)N}.$$

Mit einigen Chloriden — Titanchlorid, Eisenchlorid, Antimonchlorid — geht es Verbindungen ein, z. B. $CyCl, 2\,TiCl_2$.

Flüssiges Chlorcyan, $\left.\begin{matrix}Cy_2\\ Cl_2\end{matrix}\right\}$. — Von Wurtz 1847 entdeckt. Es wird als Nebenproduct bei Darstellung der vorigen Verbindung gewonnen (Henke, Ann. 106, 286), oder aus einer Verbindung mit Blausäure abgeschieden, die beim Einleiten von Chlorgas in kalt gehaltene Blausäure von mittlerer Concentration sich bildet. (Wurtz, Ann. 64, 307.) Diese Verbindung, Cy_2Cl_2, CyH, ist ein brennbares Liquidum, leichter als Wasser und siedet bei $+ 20^0$; schüttelt man sie mit kaltem Wasser und Quecksilberoxyd, so entsteht aus der Blausäure Cyanquecksilber und nach Zusatz von Chlorcalcium geht bei der Destillation reines flüssiges Chlorcyan über, das in einer stark gekühlten Vorlage gesammelt wird.

Das flüssige Chlorcyan riecht wie das gasförmige, ist schwerer als Wasser und wenig löslich darin, krystallisirt bei -5^0 bis -6^0 und siedet bei $+ 15^0,5$. Die vollkommen reine Verbindung lässt sich unverändert aufbewahren. — Gegen Ammoniak verhält sich das flüssige Chlorcyan wie das gasförmige und bildet mit ihm Salmiak und Cyanamid, CH_2N_2.

Festes Chlorcyan, $\left.\begin{matrix}Cy_3\\ Cl_3\end{matrix}\right\}$. — Von Serullas 1827 entdeckt. Cyanursäure liefert bei Destillation mit Phosphorchlorid geringe Mengen des festen Chlorcyans; das gasförmige verwandelt sich beim Aufbewahren in diese Verbindung. — In mit trocknem Chlorgas gefüllte Flaschen bringt man etwas wasserfreie Blausäure und setzt sie mehrere Tage dem Sonnenlichte aus, oder leitet durch die Verbindung Cy_2Cl_2, CyH anhaltend Chlorgas; das Product wird durch Waschen mit wenig Wasser, Trocknen und Destillation gereinigt.

Glänzende Nadeln oder Blättchen, von 1,32 spec. Gew., bei 140° schmelzend und bei 190° siedend; die Dampfdichte ist 6,37; sie riechen nach Mäuseexcrementen und reizen zu Thränen. Das feste Chlorcyan löst sich wenig in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether; die weingeistige Lösung zersetzt sich rasch unter Wärmeentwickelung in Salzsäure und Cyanursäure, dieselben Producte werden beim Kochen mit Wasser oder Kalilauge gebildet. Mit Ammoniak entsteht Chlorcyanamid und Salmiak:

$$Є_3 N_3 Cl_3 + 2 NH_3 = 2 HCl + \underset{\text{Chlorcyanamid.}}{Є_3 H_4 N_5 Cl.}$$

Mit Brom und Jod geht das Cyan Verbindungen ein, die in der Zusammensetzung dem gasförmigen Chlorcyan entsprechen, CyBr und CyJ. Man gewinnt sie durch Erhitzen des Cyanquecksilbers oder Cyankaliums mit Brom oder Jod. Das Bromcyan besteht aus langen, in Wasser und Weingeist löslichen Nadeln, die bei + 16° schmelzen und sehr durchdringend riechen; das Jodcyan krystallisirt gleichfalls in langen Nadeln, welche bei 45° verdampfen, heftig riechen und sich in Wasser, Weingeist und Aether lösen.

§. 183. Cyanamide. — In den vom Typus Ammoniak sich ableitenden Verbindungen kommen wenigstens zwei Radicale vor:

$\overset{\prime}{Є}N = \overset{\prime}{Cy}$, das einatomige Radical Cyan, das in der Cyansäure und dem gasförmigen Chlorcyan angenommen wird, und

$\overset{\prime\prime\prime}{Є_3}N_3 = \overset{\prime\prime\prime}{Cy_3}$, das dreiatomige Radical Cyan, welches durch Zusammenlagerung dreier Molecüle des einatomigen Cyans entstanden ist und in der Cyanursäure und dem festen Chlorcyan vorkommt.

Wie zahlreich die amidartigen Verbindungen dreiatomiger Radicale sind, ist schon in der Einleitung §. 36 erwähnt, namentlich tragen zu dieser Mannigfaltigkeit die den gemischten Typen angehörigen Verbindungen bei. — Ausser diesen auf Cyansäure und Cyanursäure zurückzuführenden Verbindungen scheint noch eine dritte Gruppe zu bestehen, welche wir die Mellongruppe nennen wollen. Vielleicht wird sie später mit der zweiten, mit der der Cyanuramide zusammenfallen, jetzt sind aber die Beziehungen zwischen beiden noch nicht so weit aufgeklärt, dass diese Verschmelzung gerechtfertigt wäre. — Endlich mag noch erwähnt werden, dass möglicherweise einige schon früher abgehandelte Verbindungen — Biuret, Allophansäure, Trigensäure — zu den Cyanamiden und nicht zu den Carbonylverbindungen zu rechnen sind:

Die hier zu besprechenden Verbindungen sind:

1. Cyanamid ($Є\overset{\prime}{N} = \overset{\prime}{Cy}$).

$$\underset{\text{Typus.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N;} \qquad \underset{\text{Cyanamid.}}{\left.\begin{matrix}Cy\\H\\H\end{matrix}\right\}N.}$$

2. Cyanuramide ($\overset{\prime\prime\prime}{Є_3}N_3 = \overset{\prime\prime\prime}{Cy_3}$).

$$\underset{\text{Typus.}}{\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\\H_3\end{matrix}\right\}N_3;} \quad \underset{\text{Typus.}}{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2\\\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}Θ\end{matrix};} \quad \underset{\text{Typus.}}{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N\\\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}Θ_2\end{matrix};} \quad \underset{\text{Typus.}}{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N\\\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}S_2\end{matrix};} \quad \underset{\text{Typus.}}{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2\\\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\end{matrix}.}$$

$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{Cy_3}\\ H_3\\ H_3\end{matrix}\right\}N_3$;	$\left.\begin{matrix}H_2\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2 ;\ \left.\begin{matrix}\overset{'''}{Cy_3}\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}N ;\ \left.\begin{matrix}\overset{'''}{Cy_3}\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$	$\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}N ;\ \left.\begin{matrix}\overset{'''}{Cy_3}\\ H_2\end{matrix}\right\}S_2$	$\left.\begin{matrix}H_2\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2 ;\ \left.\begin{matrix}\overset{'''}{Cy_3}\\ Cl\end{matrix}\right\}$	$\overset{'''}{Cy_6}H_9N_3\Theta_3$.
Melamin, Cyanuramid.	Ammelin.	Melanurensäure.	Sulfomellonsäure.	Chlorcyanamid.	Ammelid.

3. Mellongruppe.

$\left.\begin{matrix}H_3\\ H_3\\ H_3\end{matrix}\right\}N_3,\ \left.\begin{matrix}H\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N$;	$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{Cy_3}\\ \overset{'''}{Cy_3}\\ \overset{'''}{Cy_3}\end{matrix}\right\}N_3, NH_3$;	$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{Cy_3}\\ \overset{'''}{Cy_3}\\ \overset{'''}{Cy_3}\end{matrix}\right\}N_3, NAg_3$.
Typus.	Mellonwasserstoffsäure.	Mellonsilber.

$\left.\begin{matrix}H_3\\ H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3,\ \left.\begin{matrix}H\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N$;	$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{Cy_3}\\ H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3,\ \overset{'''}{Cy_3}N$.
Typus.	Cyamelursäure.

1. Cyanamid, CN_2H_2. (Cloez und Cannizaro, Ann. 78, 228. Geuther und Beilstein, Ann. 108, 93.) — Gasförmiges oder flüssiges Chlorcyan leitet man in eine Lösung des Ammoniaks in wasserfreiem Aether, filtrirt vom ausgeschiedenen Salmiak und verdunstet das Filtrat in gelinder Wärme. Es bleiben weisse Krystalle des Cyanamids, die sich in Wasser, Weingeist und Aether leicht lösen, bei 40^0 schmelzen und auf 150^0 erhitzt sich unter heftiger Reaction in Cyanuramid (Melamin) umsetzen. Beim Aufbewahren verwandelt sich das Cyanamid in eine andere, bei 190^0 schmelzende Substanz (Param), die sich ziemlich leicht in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser und kochendem Alkohol löst. — Das Cyanamid giebt mit Silberlösung und Ammoniak einen gelben Niederschlag (CAg_2N_2). — Die ätherische Lösung des Cyanamids setzt auf Zusatz von etwas Salpetersäure Krystalle von salpetersaurem Harnstoff ab:

$$CN_2H_2 + H_2\Theta = CH_4N_2\Theta.$$

Chlorcyan erzeugt bei Einwirkung auf Methylamin, Aethylamin u. s. w. Methylcyanamid, Aethylcyanamid u. s. w. Kohlensäure wirkt bei gelinder Erwärmung heftig auf Natriumamid ein und bildet damit Cyanamid:

$$2\,NNaH_2 + C\Theta_2 = CN_2H_2 + 2\,NaH\Theta.$$

2. Cyanuramide. — Diese Verbindungen sind vorzüglich von Liebig, Voelkel, Gerhardt und Laurent bearbeitet; Gerhardt hat versucht, durch Aufstellen rationeller Formeln die Beziehungen der einzelnen Verbindungen zu einander nachzuweisen. (Dessen Traité de Chimie 1, 460.)

Zur Darstellung dieser Verbindungen kann man ausgehen vom Cyanamid, das sich beim Erhitzen auf 150^0 in Cyanuramid verwandelt, oder von einer Substanz, Melam genannt, die bei nicht allzustarkem Erhitzen des Sulfocyanammoniums, oder Sulfocyankaliums

(1 Th.) und Salmiak (2 Th.) sich bildet; es wird durch Lösen in heisser, mässig concentrirter Kalilauge gereinigt, woraus es beim Erkalten als körniges, weisses Pulver fällt, das dem Cyanuramid (Melamin) isomerisch, also $C_3 N_6 H_6$ zusammengesetzt zu sein scheint. Dieses Melam verwandelt sich bei mehrtägigem Erhitzen mit verdünnter Kalilauge im Wasserbade in Cyanuramid, das seinerseits bei längerem Kochen mit Kalilauge unter Ammoniakentwickelung in Ammelin, Ammelid und Cyanursäure zerfällt:

$$\underset{\text{Cyanuramid.}}{\overset{'''}{Cy_3} H_6 N_3} + H_2 O = \underset{\text{Ammelin.}}{\overset{'''}{Cy_3} H_5 N_2 O} + NH_3;$$

$$\underset{\text{Ammelin.}}{2 \overset{'''}{Cy_3} H_5 N_2 O} + H_2 O = \underset{\text{Ammelid.}}{\overset{'''}{Cy_6} H_9 N_3 O_3} + NH_3;$$

$$\underset{\text{Ammelid.}}{\overset{'''}{Cy_6} H_9 N_3 O_3} + 3 H_2 O = \underset{\text{Cyanursäure.}}{2 Cy_3 H_3 O_3} + 3 NH_3.$$

Dieselbe Verwandlung erleidet das Cyanuramid beim Kochen mit Säuren.

Gerhardt nimmt für das Ammelid die Formel $\overset{'''}{Cy_3} H_4 N O_2$, die aber nicht aus den Analysen abgeleitet werden kann. Eine Verbindung von dieser Zusammensetzung entsteht jedoch beim Erhitzen des Harnstoffs und ist Melanurensäure genannt; würde man mit Gerhardt Melanurensäure und Ammelid für identisch annehmen und ihnen die Formel $\overset{'''}{Cy_3} H_4 N O_2$ geben, dann fände beim Kochen des Cyanuramids mit Kali ein stetig fortschreitender Austausch eines Molecüls Wasser gegen 1 Molecül Ammoniak Statt und die Zersetzungsformeln würden folgende sein:

$$\underset{\text{Cyanuramid.}}{\overset{'''}{Cy_3} H_6 N_3} + H_2 O = \underset{\text{Ammelin.}}{\overset{'''}{Cy_3} H_5 N_2 O} + NH_3;$$

$$\underset{\text{Ammelin.}}{\overset{'''}{Cy_3} H_5 N_2 O} + H_2 O = \underset{\text{Ammelid. Melanurensäure.}}{\overset{'''}{Cy_3} H_4 N O_2} + NH_3;$$

$$\underset{\text{Ammelid.}}{\overset{'''}{Cy_3} H_4 N O_2} + H_2 O = \underset{\text{Cyanursäure.}}{\overset{'''}{Cy_3} H_3 O_3} + NH_3.$$

Alle diese Verbindungen und auch die Sulfomellonsäure, das Chlorcyanamid und der Harnstoff hinterlassen bei starkem Erhitzen ein gelbes, in Wasser, Weingeist, Aether, den verdünnten Säuren und Alkalien unlösliches Pulver, das Mellon, dessen rohe empirische Formel $C_4 H_6 N_2$ ist und das erst in sehr hoher Temperatur zersetzt wird (in Ammoniak, Cyan, Blausäure, Stickstoff u. s. w.). Durch Behandeln mit Kalium oder Kalilauge entstehen aus demselben Verbindungen der Mellongruppe.

Cyanuramid, Melamin, $\overset{'''}{Cy_3} N_3 H_6$. (Liebig, Ann. 10, 18; 26, 187.) — Melam wird mehrere Tage mit verdünnter Kalilauge im Wasserbade bis zur Lösung gekocht und diese zur Krystallisation verdunstet. Das Cyanuramid schiesst in ziemlich grossen, glänzenden

rhombischen Oktaedern an, die sich nicht in Alkohol und Aether, wenig in kaltem Wasser, mehr in heissem Wasser lösen. Mit Säuren bildet das Melamin Salze. — Salpetersaures Melamin, $\overset{'''}{Cy}_3 N_3 H_6, NH\Theta_3$, krystallisirt in seidenglänzenden, langen Nadeln.

Ammelin, $\overset{'''}{Cy}_3 N_2 H_5 \Theta$. — Es wird aus der Mutterlauge, aus welcher das Melamin krystallisirt ist, mit Essigsäure oder Salmiak gefällt und ist ein schneeweisses voluminöses Pulver, unlöslich in Wasser, Weingeist und Aether, löslich in Alkalien und Säuren. Es geht mit Säuren, Silberoxyd und salpetersaurem Silber Verbindungen ein.

Ammelid, $\overset{'''}{Cy}_6 H_9 N_3 \Theta_3$. — Die vorhergehenden Verbindungen liefern das Ammelid beim Behandeln mit Säuren oder Alkalien. Man kann z. B. Melam in englischer Schwefelsäure lösen, die Lösung nach dem Verdünnen mit Soda ausfällen und den Niederschlag waschen. Weisses Pulver, unlöslich in Wasser, Weingeist und Aether, löslich in concentrirten Säuren, ohne damit Salze zu bilden; mit salpetersaurem Silber geht es eine krystallisirende Verbindung ein.

Bei langsamem Erhitzen des Harnstoffs, nach Liebig und Wöhler, oder sehr raschem Erhitzen desselben, nach Laurent und Gerhardt, und Auswaschen des Rückstandes mit Wasser, bleibt ein weisses, kreideähnliches Pulver, die Melanurensäure, $Ꞓ_3 H_4 N_4 \Theta_2$; es löst sich nicht in Wasser, leicht in Säuren und Alkalien und zerfällt beim Kochen mit diesen in Cyanursäure und Ammoniak.

Sulfomellonsäure, $\overset{'''}{Cy}_3 N H_4 S_2$. (Jamieson, Ann. 59, 340.) — Persulfocyan kocht man 10 bis 12 Stunden mit Sulfocyankaliumlösung, fällt mit Essigsäure und zieht aus dem Niederschlage mit Ammoniak die Sulfomellonsäure; die ammoniakalische Lösung wird mit Thierkohle entfärbt und die Sulfomellonsäure mit einer andern Säure gefällt. Aus kochendem Wasser krystallisirt sie in feinen weissen Nadeln, die über 140° Schwefelwasserstoff entwickeln und Mellon hinterlassen, beim Kochen mit Säuren unter Schwefelwasserstoffentwickelung Cyanursäure liefern und mit Metallen Salze bilden. Sulfomellonbarium, $2(\overset{'''}{Cy}_3 N H_3 Ba S_2) + 5 H_2 \Theta$; diamantglänzende Nadeln.

Chlorcyanamid, $\overset{'''}{Cy}_3 N_2 H_4 Cl$. — Festes Chlorcyan digerirt man mit Ammoniakflüssigkeit oder leitet trocknes Ammoniakgas darüber und wäscht zur Entfernung des Salmiaks mit kaltem Wasser. Das Chlorcyanamid bleibt als weisses, in Wasser unlösliches Pulver, das beim Erhitzen in Salzsäure, Salmiak und Mellon zerfällt und beim Kochen mit Kali Chlorkalium und Ammelin bildet.

3. Mellongruppe. — Die hierher gehörenden Verbindungen werden aus dem Mellon (siehe oben) gewonnen. Wird dasselbe mit Kalium, oder Brom- oder Jodkalium geschmolzen, so bildet sich ein Salz, das Mellonkalium, $Ꞓ_9 N_{13} K_3$; dieses Salz entsteht auch bei starkem Erhitzen des Blutlaugensalzes mit Schwefel, des Sulfocyan-

kaliums mit Mellon, Melam, oder mit Antimonchlorür oder Chlorwismuth. 7 Th. Sulfocyankalium bringt man in einer grossen Porzellanschale zum ruhigen Fluss und setzt allmälig 3 Th. frisch geschmolzenes Antimonchlorür hinzu; es entwickelt sich unter starkem Aufblähen Schwefelkohlenstoff und es bleibt eine braune, blasige Masse, die zerrieben und in einem eisernen Tiegel unter Umrühren so lange erhitzt wird, bis ein Theil Schwefelantimon sich geschmolzen am Boden angesammelt hat; man zieht dann mit siedendem Wasser aus, setzt zur kochenden Lösung so lange Bleioxydhydrat, als es sich noch schwarz färbt, und filtrirt; das beim Erkalten herauskrystallisirende Mellonkalium wird gepresst, getrocknet und mehrere Male aus heissem Wasser umkrystallisirt. — Es besteht aus weissen, verfilzten, seidenglänzenden Nadeln, die 5 At. bei 200⁰ entweichendes Krystallwasser enthalten, sich ziemlich leicht in heissem, wenig in kaltem Wasser und nicht in Weingeist lösen. Die wässrige Lösung des Mellonkaliums in erwärmte Salzsäure gegossen giebt einen in kaltem Wasser unlöslichen Niederschlag: $C_9N_{13}H_2K$; vermischt man die warme Lösung des Mellonkaliums mit Essigsäure, so krystallisiren Blättchen heraus: $C_9N_{13}HK_2 + 3H_2O$; die heisse Lösung giebt mit salpetersaurem Silber einen weissen Niederschlag: $C_9H_{13}Ag_3$. — Auch Sublimat bringt in der Mellonkaliumlösung einen weissen Niederschlag hervor, der zur Darstellung einer wässrigen Lösung der Mellonsäure, $C_9N_{13}H_3$, benutzt werden kann. Man löst ihn zu diesem Zwecke in Blausäure, fällt das Quecksilber mit Schwefelwasserstoff und erwärmt das Filtrat zur Entfernung der Blausäure; die Flüssigkeit reagirt stark sauer, giebt nach dem Sättigen mit Kali wieder Mellonkalium und hinterlässt beim Verdunsten in der Wärme oder im leeren Raume eine weisse Masse, die sich aber nur zum Theil wieder in Wasser löst. (Liebig, Ann. 95, 257.)

Cyamelursäure, $C_6N_7H_3O_3$. (Henneberg, Ann. 73, 228. Liebig, Ann. 95, 281.) — Das Mellonkalium zerlegt sich beim Kochen mit verdünnter Kalilauge in Cyamelursäure, Ammelid und Ammoniak:

$$\underset{\text{Mellonkalium.}}{2\,C_9N_{13}K_3} + 9\,H_2O = \underset{\text{Cyamelursaures Kalium.}}{2\,C_6N_7K_3O_3} + \underset{\text{Ammelid.}}{C_6N_9H_9O_3} + 3\,NH_3 \;{}^{*)}.$$

Das cyamelursaure Kalium scheidet sich, wenn lange genug gekocht wurde, an der Oberfläche in Nadeln ab und beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei; dieser wird mit etwas Kalilauge, dann mit Weingeist gewaschen und aus heissem Wasser unter Zusatz von wenig Weingeist umkrystallisirt. Man bekommt glasglänzende Prismen des Kaliumsalzes, $C_6N_7K_3O_3$, welches sich leicht in Wasser, nicht in Weingeist löst und dessen Lösung Niederschläge in den Metalllösungen hervorbringt. Essigsäure zu einer mässig verdünnten Lösung des Kaliumsalzes gefügt scheidet glänzende Blättchen eines sauren Salzes, $C_6N_7KH_2O_3$, ab. Stärkere Säuren fällen die freie Cyamelursäure als weisses Pulver, welches sich erst in 420

---

*) Für Ammelid $= C_3H_4N_4O_2$ wird die Gleichung:

$$C_9N_{13}K_3 + 5\,H_2O = C_6N_7K_3O_3 + C_3H_4N_4O_2 + 2\,NH_3.$$

Th. kaltem, leichter in heissem Wasser löst und sich daraus in krystallinischen Krusten abscheidet; beim Kochen mit Salpetersäure entsteht aus ihr eine krystallisirende Säure, wahrscheinlich Cyanursäure, beim Erhitzen liefert sie Cyansäure und lässt einen Rückstand von Mellon.

§. 184. Harnsäure, $C_5H_4N_4O_3$. — Sie wurde 1776 von Scheele entdeckt. Im freien Zustande oder an Ammonium oder Natrium gebunden findet sie sich in den Excrementen der Schlangen, Vögel und Insecten und im Urin der Säugethiere; viele Harnsteine enthalten sie in reichlicher Menge und die Gichtknoten bestehen zum Theil aus harnsaurem Natrium. Harnsäure kommt auch in der Milz, dem Lungengewebe und der Leber vor. — Im Harn findet sie sich immer in geringer Menge. Gesunde Menschen scheiden im Durchschnitt in 24 Stunden 0,5 Gr. Harnsäure ab, der Harn fleischfressender Thiere ist noch ärmer daran und im Harn der Pflanzenfresser ist sie häufig übersehen (sie ist darin nachgewiesen von Brücke, im Harn säugender Kälber von Wöhler und im Kuhharn von Limpricht).

Die Harnsäure scheidet sich aus dem Harn nach Zusatz von Salzsäure in einiger Zeit ab.

Das geeignetste Material zur Darstellung der Harnsäure sind die Schlangenexcremente oder auch der Guano: Fein gepulverte Schlangenexcremente kocht man mit verdünnter Natronlauge bis zur vollständigen Zersetzung (bis kein schweres Pulver mehr am Boden liegt), colirt und fällt entweder das heisse Filtrat mit überschüssiger Salzsäure, welche sogleich freie Harnsäure abscheidet; oder leitet Kohlensäure hindurch, wodurch saures harnsaures Natrium gefällt wird; oder vermischt es mit Salmiak, welches einen Niederschlag von harnsaurem Ammonium hervorbringt; die mit Kohlensäure oder Salmiak entstandenen Niederschläge werden nach dem Waschen mit kaltem Wasser und dem Abpressen in kochende verdünnte Salzsäure eingetragen, die aus ihnen reine Harnsäure abscheidet. — Guano kocht man mit einer verdünnten Boraxlösung (1 Th. Borax auf 120 Th. Wasser), colirt und fällt aus dem Filtrat mit Salzsäure die Harnsäure.

Die Harnsäure besteht aus weissen Schüppchen, die ohne Geruch und Geschmack sind, sich nicht in Weingeist und Aether, in 15000 Th. kaltem und in 1800 Th. kochendem Wasser lösen. Concentrirte Schwefelsäure löst sie in der Wärme reichlich; die Lösung setzt beim Erkalten grosse Krystalle $C_5H_4N_4O_3, 4SH_2O_4$ ab und lässt auf Zusatz von Wasser die Harnsäure wieder fallen. Beim Erhitzen liefert die Harnsäure ohne vorher zu schmelzen ein Sublimat von Cyanursäure, Harnstoff und Cyanammonium.

Zur Erkennung der Harnsäure dient ihre Krystallform unter dem Mikroskop und ihre Unlöslichkeit in Wasser und verdünnter Salzsäure; ferner ihr Verhalten gegen Salpetersäure: Dampft man etwas Harnsäure mit einigen Tropfen Salpetersäure in einem Porzellanschälchen vorsichtig zur Trockne, so bleibt ein röthlicher Rückstand, der auf Zusatz von Ammoniak schön purpurroth (purpursaures Ammonium) und darauf mit Kali übergossen blau wird (purpursaures Kalium). Sehr empfindlich ist eine von Schiff (Ann. 109, 65) angegebene Reaction: Harnsäure bräunt kohlensaures Silber durch Reduction, löst man daher eine Spur derselben in einem Tropfen Sodalösung und bringt diesen Tropfen auf ein weisses, mit Silberlösung befeuchtetes Papier, so bildet sich ohne Erwärmung ein brauner Fleck.

Zur Bestimmung der Harnsäure im Harn wird dieser mit Salzsäure vermischt und die nach 24 Stunden abgeschiedene Harnsäure gesammelt und gewogen.

Die Harnsäure ist zweibasisch; ihre Salze sind meistens unlöslich oder sehr schwer löslich in Wasser, nur die neutralen Salze der Alkalimetalle lösen sich etwas leichter.

Harnsaures Ammonium, $C_5H_3(NH_4)N_4O_3$. Die heisse Lösung des Kaliumsalzes wird mit Salmiak vermischt; weisser, krystallinischer, in 1600 Th. kaltem Wasser löslicher Niederschlag. Harnsaures Natrium, neutrales, $C_5H_2Na_2N_4O_3 + H_2O$. Harnsäure wird in kochender Natronlauge bis zur Sättigung gelöst und die Lösung in einer Retorte verdunstet; in 62 Th. kaltem Wasser lösliche Masse. Kohlensäure fällt aus der Lösung das saure Salz, $2(C_5H_3NaN_4O_3) + H_2O$. Kleine Nadeln, die sich in 1150 Th. kaltem und 124 Th. kochendem Wasser lösen.

Die zahlreichen Metamorphosen der Harnsäure sind vorzüglich von Liebig und Wöhler 1838 (Ann. 26, 241) studirt. Um eine klare Uebersicht derselben zu gewinnen, müsste uns die Constitution der Harnsäure bekannt sein; wir können aber bis jetzt nur für einige Zersetzungsproducte derselben wahrscheinliche rationelle Formeln aufstellen.

Die Behandlung der Harnsäure mit oxydirenden Substanzen liefert die interessantesten Zersetzungsproducte. — Lässt man auf Harnsäure concentrirte Salpetersäure in der Kälte einwirken oder übergiesst man sie mit Salzsäure und bringt eine berechnete Menge chlorsaures Kalium hinzu, so erfolgt Zersetzung nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Harnsäure.}}{C_5H_4N_4O_3} + H_2O + O = \underset{\text{Alloxan.}}{C_4H_2N_2O_4} + \underset{\text{Harnstoff.}}{CH_4N_2O}.$$

Wird das Alloxan mit denselben Oxydationsmitteln behandelt oder lässt man diese gleich anfangs energischer auf die Harnsäure einwirken, so entsteht aus dem Alloxan unter Kohlensäureentwickelung Parabansäure:

$$\underset{\text{Alloxan.}}{C_4H_2N_2O_4} + O = CO_2 + \underset{\text{Parabansäure.}}{C_3H_2N_2O_3}.$$

Alloxan und Parabansäure zeigen in ihren Zersetzungen bemerkenswerthen Parallelismus. Man kann sie betrachten als Harnstoff, in welchem 2 H durch das Radical der Mesoxalsäure oder Oxalsäure substituirt sind:

$$\underset{\text{Alloxan.}}{\left.\begin{matrix}CO\\C_3O_3\\H_2\end{matrix}\right\}N_2}; \quad \underset{\text{Parabansäure.}}{\left.\begin{matrix}CO\\C_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2}.$$

Bei der Bildung der Parabansäure aus Alloxan würde nur das Radial C_3O_3 in C_2O_2 übergehen: $C_3O_3 + O = C_2O_2 + CO_2$.

Unter Einfluss der Alkalien nehmen beide H_2O auf und gehen in Säuren über:

$$\underset{\text{Alloxan.}}{C_4H_2N_2O_4} + H_2O = \underset{\text{Alloxansäure.}}{C_4H_4N_2O_5},$$

$$\underset{\text{Parabansäure.}}{C_3H_2N_2O_3} + H_2O = \underset{\text{Oxalursäure.}}{C_3H_4N_2O_4};$$

verhalten sich also wie die Anhydride zweibasischer Säuren oder wie Imide. Die Bibasicität der Alloxansäure ist nachgewiesen, die Oxalursäure hält man dagegen noch für eine einbasische Säure. Beim Kochen mit Alkalien nehmen Alloxansäure und Oxalursäure noch 1 At. H_2O auf und zerfallen in Harnstoff und Mesoxalsäure oder Harnstoff und Oxalsäure:

$$\underset{\text{Alloxansäure.}}{C_4H_4N_2O_5} + H_2O = \underset{\text{Mesoxalsäure.}}{C_3H_2O_5} + \underset{\text{Harnstoff.}}{CH_4N_2O};$$

$$\underset{\text{Oxalursäure.}}{C_3H_4N_2O_4} + H_2O = \underset{\text{Oxalsäure.}}{C_2H_2O_4} + \underset{\text{Harnstoff.}}{CH_4N_2O}.$$

Reducirende Stoffe wirken auf Alloxan und Parabansäure auf gleiche Weise:

$$\underset{\text{Alloxan.}}{2\,C_4H_2N_2O_4} + 2\,H = \underset{\text{Alloxantin.}}{C_8H_4N_4O_7} + H_2O;$$

$$\underset{\text{Parabansäure.}}{2\,C_3H_2N_2O_3} + 2\,H = \underset{\text{Oxalantin.}}{C_6H_4N_4O_5} + H_2O.$$

Durch kräftigere Reduction kann aus Alloxan noch ein anderes Product gewonnen werden, dessen correspondirendes Glied aus der Parabansäure bisher nicht dargestellt wurde:

$$\underset{\text{Alloxan.}}{C_4H_2N_2O_4} + 2\,H = \underset{\text{Dialursäure.}}{C_4H_4N_2O_4}.$$

Man kennt mithin folgende correspondirende Verbindungen:

Mesoxalsäure . . .	$C_3H_2O_5$	Oxalsäure . . .	$C_2H_2O_4$;
Alloxan	$C_4H_2N_2O_4$	Parabansäure .	$C_3H_2N_2O_3$;
Alloxansäure . . .	$C_4H_4N_2O_5$	Oxalursäure . .	$C_3H_4N_2O_4$;
Alloxantin	$C_8H_4N_4O_7$	Oxalantin . . .	$C_6H_8N_4O_5$.
Dialursäure	$C_4H_4N_2O_4$	?	?

Noch einige andere Metamorphosen der Harnsäure sind die folgenden:

Mit Wasser anhaltend auf circa 200° erhitzt, entsteht vorzüglich harnsaures Ammonium und eine gelb färbende Substanz.

Oxydirt man die Harnsäure in einer neutralen oder alkalischen Flüssigkeit z. B. mit Bleisuperoxyd, rothem Blutlaugensalz in kalischer Lösung, übermangansaurem Kalium, so wird sie in Allantoin verwandelt:

$$\underset{\text{Harnsäure.}}{C_5H_4N_4O_3} + H_2O + O = \underset{\text{Allantoin.}}{C_4H_6N_4O_3} + CO_2.$$

Chlor über feuchte Harnsäure oder zu Harnsäure geleitet, die in Wasser vertheilt ist, erzeugt vorzüglich Oxalsäure und Ammoniak.

Bei anhaltendem Kochen mit Kalilauge nimmt die Harnsäure $3\,H_2O$ auf und wird zu Uroxansäure.

§. 185. **Uroxansäure**, $C_5H_{10}N_4O_6$. (Städeler, Ann. 78, 286; 80, 119.) — Eine kalische Lösung der Harnsäure kocht man einige Tage unter Ersetzung des verdampfenden Wassers und lässt sie dann an der Luft stehen; durch Anziehen von Kohlensäure scheiden sich saures

harnsaures Kalium und bald grössere durchsichtige Krystalle von uroxansaurem Kalium ab, die mehrere Monate lang wachsen, während das harnsaure Salz in demselben Masse verschwindet. Aus diesem Kaliumsalz, $C_5H_8K_2N_4O_6 + 3H_2O$, das sich leicht in kaltem und noch leichter in kochendem Wasser löst, fällt verdünnte Salzsäure die Uroxansäure in Tetraedern. Die Säure löst sich wenig in kaltem Wasser, in kochendem Wasser unter Zersetzung, wobei Kohlensäure entweicht, und nicht in Alkohol; bei 100° verliert sie lange am Gewicht. Starke Salpetersäure löst die Uroxansäure erst in der Wärme und zersetzt sie dabei. Das Blei- und Silbersalz der Uroxansäure sind in Wasser unlöslich; ersteres besteht aus atlasglänzenden Schuppen.

§. 186. Alloxan, $C_4H_2N_2O_4 + H_2O$ und $4H_2O$. — Von Brugnatelli 1817 entdeckt, von Wöhler und Liebig 1838 ausführlicher untersucht. — In stark abgekühlte Salpetersäure von 1,42 spec. Gew. trägt man nach und nach Harnsäure, so lange sich diese noch löst, lässt 24 Stunden in der Kälte stehen, sammelt die ausgeschiedenen Alloxankrystalle auf einem mit Asbest verstopften Trichter, wäscht sie mit wenig kaltem Wasser und krystallisirt sie aus möglichst wenig 50° bis 60° warmem Wasser um. Die Mutterlaugen werden mit Schwefelwasserstoff auf Alloxantin verarbeitet. (Gregory.) — Oder man übergiesst 120 Gr. Harnsäure mit 240 Gr. mässig starker Salzsäure und trägt ganz allmälig 24 Gr. chlorsaures Kalium hinein, wobei sich unter schwacher Wärmeentwickelung Alloxan und Harnstoff bilden, filtrirt nach dem Verdünnen mit Wasser, leitet durch das Filtrat Schwefelwasserstoff und entzieht dem aus Schwefel und Alloxantin bestehenden Niederschlage das letztere mit kochendem Wasser. Von dem beim Erkalten abgesetzten Alloxantin erhitzt man die Hälfte mit der doppelten Menge Wasser im Wasserbade, tröpfelt Salpetersäure hinzu, bis das Alloxantin gelöst ist, und trägt in die noch heisse Flüssigkeit die andere Hälfte des Alloxantins; sollte von diesem noch etwas unzersetzt bleiben, so wird es durch Zusatz von wenig Salpetersäure gelöst; beim Erkalten krystallisirt Alloxan heraus.

Das Alloxan setzt sich aus einer warm gesättigten Lösung in grossen, glasglänzenden, an der Luft verwitternden Krystallen ab, die $4H_2O$ enthalten, beim Abdampfen einer Lösung in luftbeständigen, rhombischen Säulen mit 1 At. Krystallwasser, welches bei 150° bis 160° in einem Strome trockner Luft entweicht. Es löst sich leicht in Weingeist und Wasser; die Lösung reagirt sauer, zerlegt nicht die kohlensauren Salze, bringt auf der Haut einen rothen Fleck hervor und ertheilt ihr einen widrigen Geruch. Die wässrige Lösung zersetzt sich beim Kochen unter Kohlensäureentwickelung und Bildung von Alloxantin und Parabansäure; mit verdünnten Säuren erwärmt entstehen, ebenfalls unter Kohlensäureentwickelung und Abscheidung von Alloxantin, Harnstoff und Oxalsäure. (2 Mol. Alloxan, $C_8H_4N_4O_8$, gehen durch Abgabe von O in Alloxantin, $C_8H_4N_4O_7$, über; dieser O zerlegt in Verbindung mit Wasser ein drittes Molecül Alloxan: $\underbrace{C_4H_2N_2O_4}_{\text{Alloxan.}} + O + 2H_2O = CO_2 + \underbrace{C_2H_2O_4}_{\text{Oxalsäure.}} + \underbrace{CH_4N_2O}_{\text{Harnstoff.}}$.) Salpetersäure verwandelt Alloxan unter Kohlensäureentwickelung in Parabansäure; Salzsäure und Zink oder Schwefelwasserstoff reduciren das Alloxan zu Alloxantin und, wenn man diese Stoffe in der Hitze einwirken lässt, zu Dialursäure. Mit Jodäthyl längere Zeit erhitzt bildet es Alloxantin, Oxalsäure und Ammoniak.

Mit schwefliger Säure und Ammoniak gekocht bildet das Alloxan thionursaures Ammonium:

$$\underset{\text{Alloxan.}}{C_4H_2N_2O_4} + 2NH_3 + SO_2 = \underset{\text{Thionursäure.}}{C_4H_5N_3SO_6}.$$

In den Lösungen der sauren schwefligsauren Alkalien löst es sich in gelinder Wärme und beim Erkalten schiessen grosse Krystalle von der Zusammensetzung — der Kaliumverbindung z. B. — $C_4H_2N_2O_4$, $SHKO_3 + H_2O$, an, die auf Zusatz von Säuren schweflige Säuren entwickeln. (Wuth, Ann. 108, 41.)

Eisen(oxydul)salze werden von Alloxan indigblau gefärbt.

Bei gelindem Erwärmen des Alloxans mit Ammoniak scheidet sich gelbes mykomelinsaures Ammonium ab, aus dessen Lösung Schwefelsäure die Mykomelinsäure, $C_4H_4N_4O_2$ (?), als gallertartigen Niederschlag fällt, welcher zu einem gelben Pulver austrocknet.

Setzt man zu einer Cyanammoniumlösung Alloxan, so entsteht ein Niederschlag von Oxaluramid (Oxalan), während zugleich Dialursäure und Kohlensäure entstehen:

$$2\underset{\text{Alloxan.}}{C_4H_2N_2O_4} + NH_5O = \underset{\text{Dialursäure.}}{C_4H_4N_2O_4} + \underset{\text{Oxaluramid.}}{C_3H_5N_3O_3} + CO_2.$$

Alkalien führen das Alloxan zuerst in Alloxansäure über, die beim Kochen mit Alkalien in Mesoxalsäure und Harnstoff zerfällt.

Alloxansäure, $C_4H_4N_2O_5$. — Das Bariumsalz der Alloxansäure bereitet man durch Vermischen von 3 Vol. kalt gesättigter Alloxanlösung mit 2 Vol. kalt gesättigter Chlorbariumlösung, Erwärmen der Mischung auf 60° und Zusatz von so viel Kalilauge, dass sich ein bleibender Niederschlag zeigt; es fällt dann schwer und körnig heraus und ist $C_4H_2Ba_2N_4O_5 + 4H_2O$ zusammengesetzt. Dieses Bariumsalz wird nach dem Auswaschen mit der nöthigen Menge Schwefelsäure zersetzt und das Filtrat unter 40° zum Syrup verdunstet, der sich in einigen Tagen in strahlig vereinigte Nadeln der Alloxansäure verwandelt. Die Alloxansäure zersetzt sich beim Kochen ihrer Lösung in mehrere Producte (Kohlensäure, Difluan, Leukotursäure), beim Kochen mit Alkalien in Harnstoff und Mesoxalsäure. — Die Alloxansäure ist zweibasisch.

Alloxantin, $C_8H_4N_4O_7 + 3H_2O$. — Die Darstellung ist vorhin beim Alloxan angegeben. Kleine farblose Prismen, in ammoniakhaltender Luft sich röthend, schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich; das Krystallwasser entweicht bei 150°. Barytwasser erzeugt in Alloxantinlösung einen violetten Niederschlag, der beim Erwärmen weiss wird und in alloxansaures und dialursaures Barium übergeht. Das Alloxantin wird von oxydirenden Substanzen — Salpetersäure, Chlorwasser, Quecksilberoxyd u. s. w. — zu Alloxan oxydirt. Mit Wasser auf 180° bis 190° erhitzt zerlegt es sich in Oxalsäure, Ammoniak, Kohlenoxyd und Kohlensäure.

Man kann das Alloxantin betrachten als eine gepaarte Verbindung des Alloxans mit Dialursäure:

$$\underset{\text{Alloxantin.}}{C_8H_4N_4O_7} + H_2O = \underset{\text{Dialursäure.}}{C_4H_4N_2O_4} + \underset{\text{Alloxan.}}{C_4H_2N_2O_4},$$

wofür mehrere Zersetzungen und die Bildung des Alloxantins beim Auflösen des Alloxans in Dialursäurelösung sprechen.

Dialursäure, $C_4H_4N_2O_4$. — Durch die erhitzte Alloxanlösung wird anhaltend Schwefelwasserstoff geleitet, die vom Schwefel filtrirte Flüssigkeit mit kohlensaurem Ammonium versetzt und das niederfallende dialursaure Ammonium in erwärmter Salzsäure gelöst, aus welcher sich beim Erkalten Krystalle von Dialursäure absetzen. — Farblose, dem Alloxantin ähnliche Krystalle, die sich in Wasser schwer lösen. Die wässrige Lösung zersetzt sich beim Kochen und nimmt aus der Luft Sauerstoff auf, wodurch Alloxantin gebildet wird. — Dialursaures Ammonium, $C_4H_3(NH_4)N_2O_4$, schiesst in weissen, seidenglänzenden Nadeln an, die sich an der Luft roth färben, in kaltem Wasser schwer lösen und Silbersalze sogleich reduciren.

Mesoxalsäure, $C_3H_2O_5$. — Alloxan und Alloxansäure zerfallen beim Kochen mit Wasser und stärkeren Salzbasen in Harnstoff und Mesoxalsäure. Kocht man eine Lösung von alloxansaurem Barium, so entsteht ein Niederschlag von alloxansaurem, mesoxalsaurem und kohlensaurem Barium, und das Filtrat liefert beim Abdampfen gelbe Blätter von mesoxalsaurem Barium, $C_3Ba_2O_5 + H_2O$. Zersetzt man dieses Salz mit Schwefelsäure und verdunstet das Filtrat, so soll leicht lösliche Mesoxalsäure herauskrystallisiren; sie giebt mit salpetersaurem Silber nach Zusatz von Ammoniak einen gelben Niederschlag, der sich bei gelindem Erwärmen in Kohlensäure und metallisches Silber zerlegt.

Den in diesem Paragraph beschriebenen Verbindungen schliessen sich noch mehrere andere an.

Dialuramid, $C_4H_5N_3O_3$, auch Murexan und Uramil genannt, tritt bei verschiedenen Zersetzungen auf; das Alloxantin zerlegt sich beim Kochen mit luftfreier Salmiaklösung in Alloxan und Dialuramid:

$$\underset{\text{Alloxantin.}}{C_8H_4N_4O_7} + NH_4Cl = \underset{\text{Dialuramid.}}{C_4H_5N_3O_3} + \underset{\text{Alloxan.}}{C_4H_2N_2O_4} + HCl.$$

Diese Metamorphose erklärt sich aus der Annahme, dass Alloxantin eine gepaarte Verbindung von Alloxan und Dialursäure ist.

Die Thionursäure in wässriger Lösung oder das thionursaure Ammonium in saurer Lösung gekocht zerlegen sich in Schwefelsäure und Dialuramid:

$$\underset{\text{Thionursäure.}}{C_4H_5N_3SO_6} + H_2O = \underset{\text{Dialuramid.}}{C_4H_5N_3O_3} + \underset{\text{Schwefelsäure.}}{SH_2O_4}.$$

Die Thionursäure ist demnach eine gepaarte Verbindung von Dialuramid und Schwefelsäure.

Versucht man die Purpursäure aus ihren Salzen mit einer andern Säure abzuscheiden, so zerfällt sie sogleich in Dialuramid und Alloxan:

$$\underset{\text{Purpursäure.}}{C_8H_5N_5O_6} + H_2O = \underset{\text{Dialuramid.}}{C_4H_5N_3O_3} + \underset{\text{Alloxan.}}{C_4H_2N_2O_4}.$$

Für die Purpursäure kann man eine ähnliche Constitution wie für die Thionursäure annehmen, sie nämlich als eine gepaarte Verbindung des Dialuramids mit Alloxan betrachten.

Das Dialuramid krystallisirt in langen harten Nadeln, die sich in ammoniakhaltender Luft roth färben, sich wenig in heissem, nicht in kaltem Wasser lösen; concentrirte Schwefelsäure löst es in der Kälte ohne Zersetzung, concentrirte Salpetersäure verwandelt es in Alloxan und Ammoniak. Wird das Dialuramid mit kochendem Wasser übergossen und in kleinen Portionen Quecksilberoxyd hinzugefügt, so färbt sich die Lösung unter Abscheidung von metallischem Quecksilber purpurn und setzt beim Erkalten Krystalle von purpursaurem Ammonium ab; ein Ueberschuss von Quecksilberoxyd zerstört das purpursaure Ammonium wieder und verwandelt es in alloxansaures Salz:

$$\underset{\text{Dialuramid.}}{2\,C_4H_5N_3O_3} + O = \underset{\text{Purpursaures Ammonium.}}{C_8H_4(NH_4)N_5O_6} + H_2O.$$

$$\underset{\text{Purpursaures Ammonium.}}{C_8H_4(NH_4)N_5O_6} + O + 3\,H_2O = \underset{\text{Alloxansaures Ammonium.}}{2\,C_4H_3(NH_4)N_2O_5}.$$

Thionursäure, $C_4H_5N_3SO_6$. — Das Ammoniumsalz, $C_4H_3(NH_4)_2N_3SO_6 + H_2O$, scheidet sich in glänzenden Blättern ab, wenn Alloxan mit schwefliger Säure und Ammoniak gekocht wird; es löst sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, und diese Lösung giebt mit Bleizucker einen Niederschlag, $C_4H_3Pb_2N_3SO_6 + H_2O$, der zur Darstellung der freien Thionursäure mit Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Beim Verdampfen der wässrigen Lösung in sehr gelinder Wärme krystallisirt die Thionursäure in feinen Nadeln; kocht man die wässrige Lösung, so zerlegt sich die Säure in Dialuramid und Schwefelsäure.

Purpursäure, $C_8H_5N_5O_6$. (Liebig und Wöhler, Ann. 26, 319. Fritzsche, J. f. prakt. Ch. 16, 380; 17, 42. Beilstein, Ann. 107, 176.) — Nur die Salze der zweibasischen Säure sind bekannt, die sich durch prächtige Purpurfarbe, oder blaue oder violette Färbung auszeichnen. — Zur Darstellung derselben geht man vom sauren purpursauren Ammonium, $C_8H_4(NH_4)N_5O_6 + H_2O$, aus, das auch den Namen Murexyd erhalten hat. Man erhitzt ein Gemenge von 4 Th. Dialuramid und 3 Th. Quecksilberoxyd mit Wasser langsam zum Sieden und filtrirt die kochende Flüssigkeit, welche beim Erkalten Krystalle des purpursauren Ammoniums absetzt. Oder leitet auf trocknes Alloxantin bei 100° anhaltend Ammoniakgas:

$$\underset{\text{Alloxantin.}}{C_8H_4N_4O_7} + 2\,NH_3 = \underset{\text{Murexyd.}}{C_8H_4(NH_4)N_5O_6} + H_2O.$$

Eine warme Lösung, die Alloxan und Alloxantin enthält, färbt sich nach der Neutralisation mit kohlensaurem Ammoniak purpurfarben und liefert beim Erkalten Krystalle von Murexyd; eine Lösung von Harnsäure in verdünnter Salpetersäure giebt nach dem Vermischen mit Ammoniak dieselbe Verbindung. Das saure purpursaure Ammonium krystallisirt in vierseitigen Säulen oder Tafeln, die im durchfallenden Lichte roth, in auffallendem goldgrün, den Flügeldecken der Goldkäfer ähnlich gefärbt erscheinen und ein rothes Pulver geben; das Krystallwasser entweicht schon beim Stehen über Schwefelsäure. Es löst sich sehr schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser mit Purpurfarbe; Schwefelwasserstoff entfärbt die Lösung, wobei sich Schwefel abscheidet und Dialuramid und Alloxantin gebildet werden. Das saure purpursaure Ammonium liefert beim Kochen mit Salpeterlösung Krystalle des entsprechenden Kaliumsalzes, $C_8H_4KN_5O_6$, die dem Ammoniumsalz gleichen. — Schwach mit Salpetersäure angesäuerte Silberlösung bringt in der Murexydlösung einen purpurrothen Niederschlag hervor: $2(C_8H_4AgN_5O_6) + 3H_2O$; neutrale Silberlösung fällt zuweilen das neutrale Silbersalz, $C_8H_3Ag_2N_5O_6$, als braunrothes Pulver.

Das saure purpursaure Ammonium wird in der Färberei angewandt.

§. 187. Parabansäure, $C_3H_2N_2O_3$. — Harnsäure wird in 6 Th. Salpetersäure von 1,30 spec. Gew. eingetragen und die Lösung in gelinder Wärme zur Krystallisation verdunstet; die abgeschiedenen Krystalle werden aus heissem Wasser umkrystallisirt. — Durchsichtige Säulen, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind. Die Lösung giebt mit salpetersaurem Silber einen Niederschlag: $C_3Ag_2N_2O_3$. Die Parabansäure zerlegt sich bei Digestion mit Säuren in Oxalsäure und Harnstoff, wird von Salzsäure und Zink in Oxalantin verwandelt, vereinigt sich mit wässrigem Ammoniak in der Wärme zu oxalursaurem Ammonium und giebt mit Anilin behandelt Oxaluranilid.

Oxalursäure, $C_3H_4N_2O_4$. — Aus der erwärmten Lösung des Ammoniumsalzes wird sie durch Säuren als lockeres Krystallpulver gefällt, das sich in kaltem Wasser schwer löst und beim Kochen mit Wasser in Oxalsäure und Harnstoff zersetzt wird. Das oxalursaure Ammonium, $C_3H_3(NH_4)N_2O_4$, scheidet sich beim Erwärmen der Parabansäure mit Ammoniak in seidenglänzenden Nadeln ab; die Lösung giebt mit salpetersaurem Silber einen Niederschlag: $C_3H_3AgN_2O_4$, der aus heissem Wasser in feinen Nadeln krystallisirt und beim Erhitzen, ohne zu verpuffen, metallisches Silber hinterlässt.

Oxalantin, $C_6H_4N_4O_5 + H_2O$. — Parabansäure mit Zink und Salzsäure in Berührung setzt ein zinkhaltiges Krystallpulver ab, das sich in kochendem Wasser sehr schwer löst; übergiesst man es mit Wasser und leitet Schwefelwasserstoff hindurch, so wird Schwefelzink gefällt und die Flüssigkeit liefert beim Abdampfen weisse Krystallkrusten des Oxalantins. Es löst sich schwer in Wasser, wird von heisser concentrirter Salpetersäure nicht zersetzt, und scheidet aus Silberlösung und Quecksilberoxyd die Metalle erst nach Zusatz von Ammoniak ab. Das Oxalantin verliert bei 150° Wasser, färbt sich aber dabei roth. (Limpricht, Ann. 111, 133.)

Oxaluramid, $C_3H_5N_3O_3$. (Strecker; von Rosing und Schischkoff, Ann. 106, 255, Oxalan genannt.) — Es scheidet sich als Krystallpulver ab, wenn Alloxan zu einer Cyanammoniumlösung gefügt wird, und zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. In concentrirter Schwefelsäure ist es unverändert löslich.

Wird Parabansäure mit jodhaltigem Jodäthyl und Weingeist mehrere Tage auf 100° erhitzt, so bilden sich beim Verdunsten der Lösung broncefarbige blättrige Krystalle, die $C_9H_{17}J_2NO_5$ zusammengesetzt sind. Sie lösen sich leicht in Weingeist und Aether, kaum in kaltem Wasser, schmelzen in kochendem Wasser, und entwickeln bei anhaltendem Sieden Jod, während Jodammonium und Oxalsäure im Rückstande bleiben. Kali entwickelt Ammoniak; weingeistiges Ammoniak fällt aus der Lösung Oxamid; beim Schütteln der Lösung in starkem Alkohol mit Quecksilber entstehen Jodquecksilberammonium und Oxalsäure; aus der Lösung in schwächerem Weingeist wird Jodquecksilber gefällt, und beim Verdunsten des Filtrats bleiben Jodammonium und saures oxalsaures Ammonium. (Hlasiwetz, Ann. 103, 200.)

§. 188. Allantoin, $C_4H_6N_4O_3$. — Es wurde 1800 von Vauquelin und Buniva in der Allantoisflüssigkeit der Kühe entdeckt (diese Chemiker geben Amniosflüssigkeit an, die aber wahrscheinlich mit der Allantoisflüssigkeit verunreinigt war), von Liebig und Wöhler (Ann. 26, 244) künstlich aus Harnsäure bereitet und von Wöhler (Ann. 70, 229) im Kälberharn gefunden. — Die Allantoisflüssigkeit und der Harn junger Kälber (den man aus der Harnblase sammelt, die vor dem Schlachten der Thiere unterbunden wird), setzen nach der Concentration Allantoin ab, das durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt wird. — Harnsäure wird mit Wasser zum Kochen erhitzt und in kleinen Portionen Bleisuperoxyd hineingetragen, bis dessen Farbe nicht mehr verschwindet; aus der filtrirten Flüssigkeit entfernt man mit Schwefelwasserstoff etwas Blei und verdampft zur Krystallisation. — Wasserhelle Säulen, ohne Geschmack und ohne Reaction auf Pflanzenfarben, in 30 Th. kochendem Wasser, weniger in kaltem Wasser und ziemlich leicht in Weingeist löslich; sie zersetzen sich in höherer Temperatur. Das Allantoin wird von Salzsäure oder Salpetersäure in gelinder Wärme in Harnstoff und eine eigenthümliche, zerfliessliche Säure, Allantursäure ($C_3H_4N_2O_3$?), zerlegt und verhält sich ebenso beim Erhitzen mit Wasser auf 140°. Bei anhaltendem Kochen mit Barytwasser oder Kalilauge zerfällt es in Ammoniak und Oxalsäure. — Eine heisse wässrige Allantoinlösung giebt beim Vermischen mit Silberlösung und Ammoniak einen weissen, unter dem Mikroskop in Kugeln erscheinenden Niederschlag: $C_4H_5AgN_4O_3$. Salpetersaures Quecksilber(oxyd) bringt in der Allantoinlösung einen Niederschlag hervor, wahrscheinlich $C_4H_5HgN_4O_3, Hg_2O$ zusammengesetzt. Mit mehreren Metalloxyden geht das Allantoin Verbindungen ein, die durch Auflösen des Oxyds in heisser Allantoinlösung und Verdunsten des Filtrats gewonnen werden.

§. 189. Guanin, $C_5H_5N_5O$. — Es wurde 1844 von Unger im Guano entdeckt (Ann. 58, 18; 59, 58 u. 69) und später von Gorup-Besanez und Will in den Excrementen der Kreuzspinne aufgefunden. (Ann. 69, 117.) Die Darstellung aus Guano geschieht nach Neubauer

und Kerner (Ann. 101, 318) folgendermassen: 10 Pfd. gepulverter Guano wird mit Wasser zu einem dünnen Brei angerieben und mit einer aus 3 bis 4 Pfd. Kalk bereiteten dünnen Kalkmilch 3 bis 4 Stunden fast zum Sieden erhitzt, bis die Flüssigkeit nach dem Filtriren nicht mehr braun, sondern grünlich erscheint; man colirt, kocht den Rückstand noch einmal mit Wasser aus, colirt wieder und neutralisirt die vereinigten Flüssigkeiten genau mit Salzsäure. Nach 24 Stunden hat sich ein gelblicher Niederschlag von Harnsäure und Guanin abgesetzt, der mit Wasser zum Brei angerührt und mit so viel Salzsäure erhitzt wird, dass nur noch Harnsäure ungelöst bleibt; aus dem Filtrate scheiden sich gelbe Krystalldrusen von salzsaurem Guanin ab, die zur Reindarstellung des Guanins in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und noch heiss mit einer weingeistigen Sublimatlösung vermischt werden, worauf man den nach 12 Stunden ausgeschiedenen Niederschlag von Guanin-Quecksilberchlorid mit Alkohol wäscht, in heissem Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure löst, mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat zur Krystallisation verdunstet. Aus dem so gewonnenen farblosen salzsauren Guanin wird mit Ammoniak reines Guanin abgeschieden. — Das Guanin ist ein weisses amorphes Pulver, das sich gegen Pflanzenfarben neutral verhält und von Wasser nicht gelöst wird. Es geht Verbindungen mit Metalloxyden, Säuren und Salzen ein; die Verbindungen mit Säuren und Metalloxyden werden von Wasser zersetzt. Salzsaures Guanin, $\text{Є}_5H_5N_5\Theta, HCl + H_2\Theta$. Feine weisse Nadeln, welche bei 100° das Krystallwasser und bei 200° die Säure verlieren; die mit Platinchlorid vermischte Lösung des salzsauren Guanins liefert beim Abdampfen gelbe Nadeln: $\text{Є}_5H_5N_5\Theta, HCl, 2PtCl_2 + 2H_2\Theta$. Wird die Lösung des salzsauren Guanins mit Sublimatlösung vermischt, bis eine Probe der Flüssigkeit von Soda gelb gefällt wird, so setzt sich beim Umrühren ein Krystallpulver von der Zusammensetzung $2(\text{Є}_5H_5N_5\Theta, 2HgCl) + 5H_2\Theta$ ab. Salpetersaures Quecksilber-(oxyd) fällt die salzsaure und salpetersaure Guaninlösung. — Mit Guanin gesättigte Natronlauge liefert beim Vermischen mit Weingeist Krystalle: $\text{Є}_5H_5N_5\Theta, Na_2\Theta + 6H_2\Theta$, die von Wasser zersetzt werden und an der Luft Kohlensäure anziehen.

Das Guanin zersetzt sich beim Abdampfen mit Salpetersäure. Es bleibt beim Verdunsten im Wasserbade ein citronengelber Rückstand, der sich in heissem Wasser schwierig löst und beim Erkalten wieder in gelben Flocken abscheidet; er löst sich in Säuren und wird aus dieser Lösung durch Wasser wieder gefällt; auch von Alkalien wird er leicht aufgenommen. (Neubauer und Kerner, Ann. 101, 332. Sie halten den Rückstand für $\text{Є}_5H_5N_7\Theta_6 = \text{Є}_5H_4(N\Theta_2)N_5\Theta, NH\Theta_3$.) Wirft man in die erhitzte salpetersaure Guaninlösung salpetrigsaures Kalium, bis sich deutlich rothe Dämpfe entwickeln, und vermischt mit kaltem Wasser, so werden gleichfalls citronengelbe Flocken gefällt, die ein Gemenge von Xanthin ($\text{Є}_5H_4N_4\Theta_2$) und einem nitrirten Xanthin zu sein scheinen. Die Lösung derselben in Salzsäure mit Zink oder Eisen erwärmt verliert die Farbe und auf Zusatz von Kali erhält man eine farblose Lösung, aus der Essigsäure Flocken von Xanthin fällt; durch diese Reduction ist aus dem Nitroxanthin Xanthin regenerirt. Die Bildung des Xanthins aus dem Guanin erfolgt nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Guanin.}}{2\,\text{Є}_5H_5N_5\Theta} + 3\,\Theta = \underset{\text{Xanthin.}}{2\,\text{Є}_5H_4N_4\Theta_2} + H_2\Theta + 2N.$$

(Strecker, Ann. 108, 141.)

Uebermangansaures Kalium oxydirt das Guanin zu Kohlensäure, Ammoniak, Oxalsäure, Harnstoff und einer eigenthümlichen, aus der

alkalischen Lösung mit Salzsäure fällbaren Substanz, Oxyguanin ($C_{10}H_{14}N_8O_9$?) genannt; das Oxyguanin scheidet sich amorph und gelatinös ab, löst sich mit Leichtigkeit in den Alkalien, nicht in Wasser und Weingeist, wenig in Salzsäure, verdünnter Schwefelsäure, Essigsäure u. s. w. — Im thierischen Organismus wird das Guanin grösstentheils in Harnstoff und Kohlensäure verwandelt. (Kerner, Ann. 103, 249.)

§. 190. Sarkin, Hypoxanthin, $C_5H_4N_4O$. — Es ist zuerst von Strecker ausführlicher untersucht und rein dargestellt aus der Fleischflüssigkeit (Ann. 102, 204; 108, 129), dagegen schon früher von Scheerer in der Milz und dem Herzmuskel (Ann. 73, 328), und von anderen Chemikern im Blute, der Leber, den Nieren, der Thymus und Thyreoidea nachgewiesen. Die Fleischflüssigkeit, aus welcher das Kreatin herauskrystallisirt ist (s. dieses), verdünnt man mit Wasser und erhitzt mit essigsaurem Kupfer zum Kochen, wäscht den Niederschlag mit kochendem Wasser, vertheilt ihn in Wasser, zerlegt ihn mit Schwefelwasserstoff und filtrirt die zum Kochen erhitzte Flüssigkeit vom Schwefelkupfer ab. Es setzt sich aus derselben beim Erkalten oder Abdampfen das Sarkin ab, welches mit Wasser und wenig Bleioxydhydrat gekocht und darauf aus der filtrirten und mit Schwefelwasserstoff vom Blei befreiten Flüssigkeit vollkommen rein gewonnen wird. (Strecker.) Zerhackte Milz wird mit kochendem Wasser ausgezogen, der Auszug mit Barytwasser vermischt, filtrirt, das Filtrat verdunstet und mit Salzsäure gefällt; es entsteht ein aus Harnsäure, Sarkin und Xanthin bestehender Niederschlag, den man in Kali löst, mit Salmiak aus der Lösung die Harnsäure abscheidet und aus dem Filtrat dann beim Verdunsten mit Xanthin gemengtes Sarkin erhält. (Scheerer.) — Das Sarkin scheidet sich aus einer warm gesättigten Lösung in Flocken ab, die unter dem Mikroskop ein Haufwerk feiner Krystallnadeln darstellen, löst sich in 78 Th. kochendem, in 300 Th. kaltem Wasser und in 900 Th. kochendem Alkohol. Es löst sich ohne Gasentwickelung in verdünnter Salzsäure, concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure, leicht in Ammoniak, Kali und Barytwasser. Es zersetzt sich über 150° ohne zu schmelzen, liefert Blausäure und Cyanursäure und hinterlässt Kohle. Es vereinigt sich mit Säuren, Metalloxyden und Salzen: Salzsaures Sarkin, $C_5H_4N_4O, HCl + H_2O$, besteht aus perlmutterglänzenden Tafeln, die sich aus einer Lösung des Sarkins in kochender concentrirter Salzsäure abscheiden. Nach dem Vermischen einer heissen Lösung dieses Salzes mit Platinchlorid erhält man beim Erkalten gelbe Krystalle, $C_5H_4N_4O, HCl, PtCl_2$, die leicht in warmem, schwer in kaltem Wasser löslich sind. — Silberlösung bringt in der wässrigen Sarkinlösung einen Niederschlag hervor, der nicht von kalter Salpetersäure, sondern erst beim Kochen mit einem Ueberschuss der Säure gelöst wird und beim Erkalten in kleinen Schuppen: $C_5H_4N_4O, NAgO_3$, herauskrystallisirt. — Wird eine Lösung des Sarkins in verdünntem Barytwasser mit kalt gesättigtem Barytwasser vermischt, so erhält man durchsichtige Krystalle: $C_5H_2Ba_2N_4O + 2H_2O$.

Sarkin mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. im Wasserbade verdampft hinterlässt einen farblosen, auch in Kali ohne Färbung löslichen Rückstand; erhitzt man aber über freiem Feuer oder mit rauchender Salpetersäure im Wasserbade, so bleibt ein gelber Rückstand, der sich genau wie der aus Guanin mit Salpetersäure dargestellte Stoff verhält, namentlich nach dem Behandeln seiner gelben kalischen Lösung mit Eisenvitriol auf Zusatz von Essigsäure einen dem Xanthin vollkommen gleichenden Körper fallen lässt.

§. 191. Xanthin (Xanthicoxyd), $C_5H_4N_4O_2$. — Diese Verbindung wurde 1819 von Marcet in einem Harnsteine entdeckt, später von Liebig und Wöhler (Ann. 26, 340) aus einem andern Harnsteine dargestellt und analysirt, von Strecker (Ann. 108, 141) künstlich aus Guanin und Sarkin dargestellt, und von Scheerer (Ann. 107, 314) als normaler, aber stets in sehr geringer Menge auftretender Bestandtheil des Thierkörpers nachgewiesen. — Die nur einige Mal gefundenen Harnsteine, die das Xanthin enthalten, sind glatt, braun, nehmen beim Reiben Wachsglanz an und bestehen aus concentrischen Schichten. Durch Lösen des Steins in Kali, Fällen des Filtrats mit Kohlensäure, Waschen und Trocknen des Niederschlags erhält man daraus das Xanthin. (Liebig und Wöhler.) Das mit Salpetersäure aus dem Guanin dargestellte gelbe Product wird in Kali gelöst, mit Eisenvitriollösung zum Kochen erhitzt und aus dem Filtrat mit Essigsäure das Xanthin gefällt. (Strecker.) — Das Xanthin löst sich langsam in 723 Th. kochendem Wasser und setzt sich daraus beim Erkalten in Flocken ab, die unter dem Mikroskop rundliche Körner erkennen lassen; sie nehmen beim Drücken Wachsglanz an. Es löst sich in 1950 Th. kaltem Wasser, leicht in Alkalien, Salzsäure, starker Salpetersäure und Schwefelsäure. Ueber 150° zersetzt sich das Xanthin und giebt ein krystallinisches Sublimat. Das Xanthin verbindet sich mit Säuren und Metalloxyden. Salzsaures Xanthin, $C_5H_4N_4O_2, HCl$, setzt sich aus einer heissen Lösung des Xanthins in starker Salzsäure in warzenförmig vereinigten Krystallen ab. Die warme Lösung desselben mit Platinchlorid vermischt und abgedampft liefert gelbe Nadeln einer Platinverbindung. Beim Kochen mit Barytwasser geht das Xanthin eine schwer lösliche Verbindung mit dem Barium ein: $C_5H_2Ba_2N_4O_2 + 2H_2O$.

Beim Abdampfen des Xanthins mit Salpetersäure bleibt ein gelber Rückstand, der aus Guanin und Sarkin bei gleicher Behandlung erhalten wird.

Nach Städeler (Ann. 111, 28) besitzen das aus den Harnsteinen abgeschiedene und das aus Guanin dargestellte Xanthin allerdings die grösste Aehnlichkeit mit einander, scheinen aber nicht identisch zu sein, was namentlich aus den Löslichkeitsverhältnissen folgt: Xanthin aus den Harnsteinen löst sich in 1200 Th. siedendem und 14000 Th. kaltem Wasser; das aus Guano dargestellte nach Strecker in 723 Th. siedendem und 1950 Th. kaltem Wasser.

§. 192. Cystin, $C_3H_7NSO_2$. — 1810 von Wollaston entdeckt. (Vergl. auch Toel, Ann. 96, 247.) Es ist ein seltener Bestandtheil der Harnsteine und Harnsedimente. Man löst zur Darstellung des reinen Cystins diese Harnsteine in Kalilauge und fällt es daraus mit Essigsäure. Es scheidet sich in kleinen sechsseitigen Blättchen ab, löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkalien und Säuren, schmilzt beim Erhitzen und verbrennt unter Verbreitung eines eigenthümlichen Geruchs. Mit vielen Säuren geht es krystallisirende Verbindungen ein. Die Lösung in Alkalien giebt auf Zusatz von Blei- oder Silberlösung einen Niederschlag von Schwefelblei oder Schwefelsilber.

§. 193. Kreatin, $C_4H_9N_3O_2 + H_2O$. — Von Chevreul wurde es schon 1835 in der Fleischflüssigkeit nachgewiesen, darauf in

derselben Flüssigkeit von Schlossberger und Wöhler, und im Harn von Pettenkofer bemerkt, aber erst 1847 von Liebig (Ann. 62, 257) ausführlich untersucht. Ausser im Fleisch und Harn ist es später im Blut und Gehirn nachgewiesen. — Zerhacktes mageres Fleisch wird mit kaltem Wasser ausgezogen, der Auszug zum Gerinnen des Albumins zum Aufwallen erhitzt, mit Barytwasser alle Phosphorsäure gefällt und das Filtrat im Wasserbade auf $^1/_{20}$ seines Volumens eingeengt; es scheiden sich bald Kreatinkrystalle ab, die man durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle reinigt. (Liebig.)

Das Kreatin krystallisirt in wasserhellen Prismen, die in 74 Th. kaltem, in weniger heissem Wasser, in 9410 Th. absolutem Alkohol und nicht in Aether löslich sind. Es wird bei 100^0 undurchsichtig und verliert sein Krystallwasser, schmilzt und zersetzt sich in höherer Temperatur. Auf Pflanzenfarben ist es ohne Reaction. — Verbindungen des Kreatins mit Säuren werden erhalten, wenn eine Kreatinlösung mit der nöthigen Menge Säure vermischt und unter 30^0 verdunstet wird; salzsaures Kreatin, $C_4H_9N_3O_2, HCl$, bildet schöne, nicht zerfliessliche Prismen. (Dessaignes, Ann. 92, 407.) Erhitzt man dagegen das Kreatin mit starken Säuren, so giebt es 1 At. H_2O ab und verwandelt sich in Kreatinin, $C_4H_7N_3O$; in faulenden Flüssigkeiten (z. B. Harn) erleidet das Kreatin dieselbe Umwandlung. Die Kreatinlösung wird selbst in der Siedhitze nicht von Bleisuperoxyd geändert, wird aber noch Schwefelsäure zugesetzt, so bildet sich Methyluramin; übermangansaures Kalium wird dadurch entfärbt, und bei Oxydation mit Salpetersäure entstehen Ammoniak und Methylamin. — Beim Kochen mit Barytwasser zerlegt sich das Kreatin in Sarkosin und Harnstoff:

$$\underset{\text{Kreatin.}}{C_4H_9N_3O_2} + H_2O = \underset{\text{Sarkosin.}}{C_3H_7NO_2} + \underset{\text{Harnstoff.}}{CH_4N_2O}.$$

Bei Destillation mit Natronkalk entwickelt das Kreatin Ammoniak und Methylamin. (Dessaignes, Ann. 97, 339.) Beim Kochen des Kreatins mit überschüssigem Quecksilberoxyd wird Kohlensäure entwickelt, das Quecksilber regulinisch ausgeschieden und das oxalsaure Salz einer starken Basis, des Methyluramids, gebildet:

$$2\,C_2H_9N_3O_2 + 5\,O = \underset{\text{Oxalsaures Methyluramid.}}{2\,(C_2H_7N_3), C_2H_2O_4} + 2\,CO_2 + H_2O.$$

Wird durch die salpetersaure Lösung des Kreatins salpetrige Säure geleitet, so entweicht viel Gas, und nach der Neutralisation mit Kali scheiden sich auf Zusatz von salpetersaurem Silber lange weisse Nadeln von der Zusammensetzung $C_3H_5N, NAgO_3$ ab, aus welchen nach Fällung des Silbers mit Salzsäure kleine Prismen oder faserige Krystalle der salpetersauren Verbindung der Basis C_3H_5N erhalten werden.

Kreatinin, $C_4H_7N_3O$. — Es entsteht aus dem Kreatin durch Einwirkung der Säuren oder durch Gährung, und findet sich auch in der Fleischflüssigkeit und im Harn. — Nach Liebig (Ann. 62, 304) wird zur Darstellung des Kreatinins aus dem Harn dieser mit Kalkmilch neutralisirt, mit Chlorcalcium die Phosphorsäure gefällt und das Filtrat bis zum Auskrystallisiren der Salze eingedampft; die von den Salzen getrennte Lauge versetzt man mit einer syrupdicken Lösung von neutralem Chlorzink (auf 30 Th. Extract

1 Th. Chlorzink), sammelt nach einigen Tagen die in warzenförmigen Körnern auskrystallisirte Verbindung des Kreatinins mit Chlorzink, löst sie in siedendem Wasser, kocht mit überschüssigem Bleioxydhydrat und dampft das mit Kohle entfärbte Filtrat zur Trockne. — Das Kreatinin krystallisirt in farblosen Säulen, die in 11,5 Th. Wasser von 16⁰, viel leichter in heissem Wasser, in 100 Th. kaltem Alkohol und in weniger kochendem Alkohol löslich sind. Es reagirt alkalisch, treibt das Ammoniak aus seinen Salzen, giebt mit Silberlösung, Sublimat und Chlorzink Niederschläge und bildet mit den Säuren Salze. Salzsaures Kreatinin, $C_4H_7N_3O, HCl$, besteht aus Prismen, die in Wasser und Alkohol löslich sind und deren Lösung mit Platinchlorid verdunstet gelbe Krystalle von der Zusammensetzung $C_4H_7N_3O, HCl, PtCl_2$ liefert. — Chlorzink bringt in der wässrigen Kreatininlösung sogleich einen körnig krystallinischen Niederschlag: $C_4H_7N_3O, ZnCl$ hervor, der in einer salzsauren Lösung des Kreatinins erst nach Zusatz von essigsaurem Natron entsteht.

Gegen Quecksilberoxyd verhält sich das Kreatinin wie das Kreatin. Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine Kreatininlösung findet Aufbrausen und nach einiger Zeit Abscheidung kleiner gelber Krystalle Statt. Diese sind das salpetersaure Salz einer schwachen Basis, wahrscheinlich $C_6H_{10}N_6O_3$ zusammengesetzt, welche durch Ammoniak als weisses, amorphes, in Wasser unlösliches Pulver gefällt wird und mit überschüssiger Salzsäure gekocht in Oxalsäure, Salmiak und einen in langen glänzenden Prismen krystallisirenden Körper, $C_4H_4N_2O_3$, zerfällt. (Dessaignes, Ann. 97, 339.)

Durch Behandlung mit Basen verwandelt sich das Kreatinin wieder in Kreatin, wenn man z. B. eine Kreatininlösung mit Kalkmilch längere Zeit stehen lässt, oder die Chlorzinkverbindung des Kreatinins mit Bleioxydhydrat oder Ammoniak und Schwefelammonium zersetzt, wobei neben Kreatinin immer Kreatin gewonnen wird.

Sarkosin, $C_3H_7NO_2$. — Kreatinlösung mit überschüssigem Barythydrat verdampft entwickelt fortwährend Ammoniak und lässt kohlensaures Barium fallen (Kohlensäure und Ammoniak rühren her von Zersetzung des Harnstoffs), und wenn nach Aufhören der Ammoniakentwickelung das noch gelöste Barium mit Kohlensäure entfernt wird, hinterlässt das Filtrat beim Verdunsten farblose, blättrige Krystalle des Sarkosins. Sie sind leicht in Wasser, weniger in Alkohol, nicht in Aether löslich, schmelzen über 100⁰ und verflüchtigen sich ohne Rückstand. Bei Destillation mit Natronkalk entwickeln sie Methylamin. Auf Pflanzenfarben ist das Sarkosin ohne Reaction. Bringt man in eine kalt gesättigte Sublimatlösung einen Sarkosinkrystall, so löst er sich augenblicklich und in kurzer Zeit scheiden sich feine Nadeln einer Doppelverbindung in grosser Menge aus. — Salzsaures Sarkosin krystallisirt aus Alkohol in kleinen Nadeln oder Körnern, und seine Lösung mit Platinchlorid der freiwilligen Verdunstung überlassen liefert gelbe, abgeplattete Oktaeder, $C_3H_7NO_2, HCl, PtCl_2 + H_2O$, die bei 100⁰ das Krystallwasser verlieren.

Schwefelsaures Sarkosin in Wasser gelöst und mit Bleisuperoxyd gekocht zersetzt sich unter Aufbrausen und Bildung von Methylamin. (Dessaignes.)

Methyluramin, $C_2H_7N_3$. (Dessaignes, Ann. 92, 407; 97, 339.) — Das oxalsaure Salz, $2(C_2H_7N_3), C_2H_2O_4 + 2H_2O$, wird in ab-

geplatteten, in Wasser leicht löslichen Prismen gewonnen, wenn Kreatin oder Kreatinin mit Wasser und überschüssigem Quecksilberoxyd gekocht werden. Durch Zersetzen mit Kalkmilch und Verdunsten des Filtrats im Vacuum erhält man daraus die freie Basis als farblosen, zerfliesslichen, an der Oberfläche krystallinischen Rückstand, der sich auf Platinblech fast vollständig verflüchtigt, Chlorbarium, Eisenchlorid und viele Metallsalze fällt und mit Säuren krystallisirende Verbindungen eingeht. Die Platinverbindung, $C_2H_7N_3, HCl, PtCl_2$, besteht aus leicht löslichen, orangefarbenen Rhomboedern.

Das Methyluramin zersetzt sich beim Erhitzen mit Alkalien unter Entwickelung von Ammoniak und Methylamin.

Ueber die Constitution dieser Verbindungen sind von Dessaignes einige Ansichten geäussert, die viel Wahrscheinlichkeit für sich haben, wenn sie sich auch noch nicht so weit durchführen lassen, dass für alle diese Verbindungen eine rationelle Formel aufgestellt werden kann. Das Sarkosin ist danach Methylglycocoll: $\begin{array}{l} \left.\begin{array}{r} H \\ CH_3 \\ CO \\ CH_2 \end{array}\right\} N \\ \left.\begin{array}{r} H \end{array}\right\} O \end{array}$; interessant wäre die Zersetzung desselben durch salpetrige Säure zu untersuchen, welche vielleicht die Entstehung des Glycol-Methyläthers veranlasste; Kreatin wäre eine gepaarte Verbindung des Methylglycocolls mit Harnstoff (Sarkosin + Harnstoff — H_2O) und das Methyluramin eine gepaarte Verbindung von Harnstoff und Methylamin (Harnstoff + Methylamin — H_2O).

§. 194. Inosinsäure. — Aus der Fleischflüssigkeit gewinnt man das Barium- oder Kaliumsalz dieser Säure, wenn sie nach dem Herauskrystallisiren des Kreatins mit Weingeist vermischt wird; der nach einiger Zeit gebildete krystallinische Absatz wird in heissem Wasser gelöst und die Lösung mit etwas Chlorbarium vermischt, worauf beim Erkalten inosinsaures Barium in perlmutterglänzenden Blättchen anschiesst. Die Krystalle verlieren bei 100° Wasser und bedürfen 400 Th. Wasser von 16° zur Lösung. Durch Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure gewinnt man daraus die Inosinsäure, welche ein nicht krystallisirender Syrup ist und von Alkohol in eine pulvrige, harte Masse verwandelt wird, ohne sich in demselben zu lösen.

Die Inosinsäure scheint $C_5H_8N_2O_6$ zusammengesetzt und ist einbasisch. (Liebig, Ann. 62, 317.)

§. 195. Caffein, Thein, $C_8H_{10}N_4O_2 + H_2O$. — Von mehreren Chemikern — Pelletier und Caventou, Robiquet und Runge — wurde es 1821 aus dem Caffee rein dargestellt, und seine Zusammensetzung von Liebig und Pfaff und von Wöhler 1832 ermittelt. Es findet sich im Guarana (Früchte von Paulinia sorbilis) — 5 Proc. —, im Thee — 2 Proc. —, Caffee — 0,8 bis 1 Proc. —, Caffeeblättern — 1,2 Proc. — und Paraguaythee — 1,2 Proc. —. Gepulverte Caffeebohnen werden mit pulvrigem Kalkhydrat (auf 10 Th. Caffee 2 Th. Kalk) gemengt und im Verdrängungsapparate mit Weingeist ausgezogen, der Auszug der Destillation unterworfen, der Rückstand mit Wasser vermischt, das sich ausscheidende Oel entfernt und die Flüssigkeit zur Krystallisation verdunstet; die Krystalle werden aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. (Versmann.) — Gepulverter Thee wird mehrmals mit kaltem Weingeist ausgezogen, die Tinctur mit Bleiessig gefällt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt, die vom Schwefelblei getrennte Flüssigkeit auf 1/4 verdunstet, mit Kali neutralisirt und zur Krystallisation gebracht. (Herzog.) — Lange, farb-

lose Nadeln, die bei 100° das Krystallwasser verlieren, bei 178° schmelzen und in etwas höherer Temperatur unzersetzt sublimiren, sich wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser und in Weingeist, schwer in Aether lösen.

Das Caffein vereinigt sich mit Säuren zu Salzen. Salzsaures Caffein, $C_8H_{10}N_4O_2, HCl$, schiesst in grossen Krystallen aus einer Lösung des Caffeins in concentrirter Salzsäure an, die an Wasser Salzsäure abtreten und auch an der Luft etwas Säure verlieren. Wird die heisse Lösung mit Platinchlorid vermischt, so setzen sich beim Erkalten kleine gelbe Krystalle, $C_8H_{10}N_4O_2, HCl, PtCl_2$, ab. Beim Vermischen der concentrirten weingeistigen oder wässrigen Caffeinlösung mit salpetersaurem Silber setzen sich krystallinische Halbkugeln ab: $C_8H_{10}N_4O_2, NAgO_3$.

Das Caffein entwickelt beim Kochen mit concentrirter Kalilauge Methylamin. — Wird das Caffein mit rauchender Salpetersäure einige Minuten gekocht, die gelbe Lösung dann in gelinder Wärme verdunstet und der Rückstand mit Ammoniak befeuchtet, so entsteht eine dem Murexyd ähnliche Purpurfarbe, die auf Zusatz von Kali verschwindet und nicht (wie beim Murexyd) blau wird. (Stenhouse.) Chlor erzeugt dieselben Verbindungen. (Rochleder, Ann. 69, 120; 71, 1; 73, 56 u. 123.) Man leitet in einen Brei von Caffeinkrystallen und Wasser Chlor, so lange noch Einwirkung (Wärmeentwickelung) stattfindet, und verdampft die Lösung, wobei Chlor, Salzsäure und Chlorcyan entweichen. Ist sie etwa auf $^2/_3$ ihres Volumens gebracht, so scheiden sich Krystalle von Dimethyl-Alloxantin oder Amalinsäure, $C_{12}H_{12}N_4O_7 + H_2O$, bei fortgesetztem Eindampfen der davon getrennten Mutterlauge voluminöse Flocken von Chlorcaffein, $C_8H_9ClN_4O_2$, und aus der syrupdicken Mutterlauge Krystalle von Dimethyl-Parabansäure oder Cholestrophan, $C_5H_6N_2O_3$, ab; die hiervon abgepresste Flüssigkeit enthält noch salzsaures Methylamin.

Dimethyl-Alloxantin, Amalinsäure, $C_8(CH_3)_4N_4O_7$. — Farblose Krystalle, kaum in kaltem, etwas mehr in heissem Wasser und nicht in absolutem Alkohol löslich; sie schmelzen beim Erhitzen und verflüchtigen sich in höherer Temperatur unter Zersetzung. Auf der Haut erzeugen sie, wie das Alloxan, rothe Flecke und denselben Geruch, reagiren schwach sauer, röthen sich mit Ammoniak und lösen sich dann mit der Murexydfarbe in Wasser, geben mit Baryt und den Alkalien tief violett gefärbte Verbindungen und reduciren Silber aus seinen Lösungen.

Dimethyl-Parabansäure, Cholestrophan, $C_3(CH_3)_2N_2O_3$. — Es krystallisirt aus Alkohol in Blättchen, die schon bei 100° sublimiren und mit Kali gekocht kohlensaures und oxalsaures Kalium bilden, und Ammoniak oder wahrscheinlicher Methylamin entwickeln.

§. 196. Theobromin, $C_7H_8N_4O_2$. — Es wurde 1841 von Woskresensky in der Kakaobohne entdeckt. — Kakaobohnen werden im Wasserbade mit Wasser behandelt, der Auszug mit Bleizucker gefällt und das mit Schwefelwasserstoff vom Blei befreite Filtrat verdunstet; der Rückstand tritt an kochenden Alkohol Theobromin ab, das beim Erkalten herausfällt und durch mehrmaliges Umkrystallisiren oder durch Sublimation gereinigt wird. — Das Theobromin besteht aus mikroskopischen Krystallen, die zwischen 290° bis 295° unzersetzt sublimiren und sich wenig in Wasser,

Weingeist und Aether lösen. Mit den Säuren bildet es Salze, die von Wasser zersetzt werden. Salzsaures Theobromin, $\text{Є}_7 H_8 N_4 \Theta_2, HCl$, setzt sich aus einer Lösung des Theobromins in concentrirter Salzsäure in Krystallen ab, die bei 100° die Säure verlieren und dessen salzsaure Lösung beim Vermischen mit Platinchlorid verwitternde Säulen von der Zusammensetzung $\text{Є}_7 H_8 N_4 \Theta_2, HCl, PtCl_2 + 2 H_2 \Theta$ liefert. Salpetersaures Silber bringt auch in einer sehr verdünnten Lösung des Theobromins in Salpetersäure einen aus Nadeln bestehenden Niederschlag, $\text{Є}_7 H_8 N_4 \Theta_2, NH\Theta_3, NAg\Theta_3$, hervor.

Das Theobromin verhält sich gegen Chlor dem Caffein ähnlich.

Mit verdünnter Schwefelsäure und Bleisuperoxyd erhitzt entweicht Kohlensäure und es entsteht eine Flüssigkeit, die mit Kali Ammoniak entwickelt, die Haut roth färbt und von Magnesia blau gefärbt wird.

Zweibasische Säuren $\left.\begin{matrix}\text{Є}_n H_{2n-4} \Theta_2 \\ H_2\end{matrix}\right\} \Theta_2$.

§. 197.

	Formel und Gewicht eines Molecüls.		Schmelzpunkt.	100 Th. Wasser lösen
Oxalsäure	$\left.\begin{matrix}\text{Є}_2 \Theta_2 \\ H_2\end{matrix}\right\} \Theta_2$	90		bei 10° = 6,5
Malonsäure	$\left.\begin{matrix}\text{Є}_3 H_2 \Theta_2 \\ H_2\end{matrix}\right\} \Theta_2$	104	140°	
Bernsteinsäure	$\left.\begin{matrix}\text{Є}_4 H_4 \Theta_2 \\ H_2\end{matrix}\right\} \Theta_2$	118	180°	„ 16° = 20,0
Lipinsäure	$\left.\begin{matrix}\text{Є}_5 H_6 \Theta_2 \\ H_2\end{matrix}\right\} \Theta_2$	132	151°	„ 18° = 10,56
Adipinsäure	$\left.\begin{matrix}\text{Є}_6 H_8 \Theta_2 \\ H_2\end{matrix}\right\} \Theta_2$	146	140°	„ 18° = 7,73
Pimelinsäure	$\left.\begin{matrix}\text{Є}_7 H_{10} \Theta_2 \\ H_2\end{matrix}\right\} \Theta_2$	160	130°	„ 18° = 2,56
Korksäure	$\left.\begin{matrix}\text{Є}_8 H_{12} \Theta_2 \\ H_2\end{matrix}\right\} \Theta_2$	174	124°	„ 18° = 1,04
Lepargylsäure	$\left.\begin{matrix}\text{Є}_9 H_{14} \Theta_2 \\ H_2\end{matrix}\right\} \Theta_2$	188	118°	„ 18° = 0,46
Sebacylsäure	$\left.\begin{matrix}\text{Є}_{10} H_{16} \Theta_2 \\ H_2\end{matrix}\right\} \Theta_2$	202	127°	
Roccellsäure	$\left.\begin{matrix}\text{Є}_{17} H_{30} \Theta_2 \\ H_2\end{matrix}\right\} \Theta_2$	284	132°	

Diese zweibasischen Säuren verhalten sich zu den zweisäurigen Glycolalkoholen wie die fetten Säuren zu den dem Weingeist homologen Alkoholen:

$$\underset{\text{Glycolalkohol.}}{\left.\begin{matrix}\text{Є}_n H_{2n} \\ H_2\end{matrix}\right\} \Theta_2} + 2\Theta = \underset{\text{Zweibasische Säure.}}{\left.\begin{matrix}\text{Є}_n H_{2n-4} \Theta_2 \\ H_2\end{matrix}\right\} \Theta_2} + 2 H_2 \Theta.$$

Man könnte daher vermuthen, dass sie aus den Glycolalkoholen sich durch Oxydation bilden würden; es sind aber bisher auf diesem Wege nur die der Milchsäure homologen Säuren (§. 157) gewonnen, die alle durch weiter fortgesetzte Oxydation zuletzt in Oxalsäure verwandelt werden. — Eine zweite Möglichkeit, diese Säuren aus den Glycolalkoholen zu erhalten, bestände darin, dass man die (noch unbekannten) Cyanüre dieser letzteren, welche also die Nitrile der Säuren sein würden, mit Kali kochte, z. B.:

$$\underset{\text{Elaylcyanür.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_4\\(CN)_2\end{matrix}\right\}} + 4\,H_2O = \underset{\text{Bernsteinsäure.}}{\left.\begin{matrix}C_4H_4O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2} + 2\,NH_3.$$

Diese Metamorphose würde sehr zu Gunsten der folgenden rationellen Formeln für diese Säuren sprechen:

$$\underset{\text{Typus.}}{\begin{matrix}H\\H\\\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\\\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}};\quad \underset{\text{Bernsteinsäure.}}{\left.\begin{matrix}H\\C_2H_4\\C_2O_2\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}},\quad \underset{\text{Leucinsäure.}}{\left.\begin{matrix}H\\C_3H_6\\C_2O_2\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}},\quad \underset{\text{Adipinsäure.}}{\left.\begin{matrix}H\\C_4H_8\\C_2O_2\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}}.$$

In dem niedrigsten Gliede der Reihe, der Oxalsäure, verschwindet das Radical des Glycolalkohols vollständig; der Typus dieser Säure wird daher $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O,\ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$, $\underset{\text{Oxalsäure.}}{\left.\begin{matrix}H\\C_2O_2\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}}$, das Nitril der Oxalsäure muss $\underset{\text{Cyan.}}{\left.\begin{matrix}CN\\CN\end{matrix}\right\}}$ sein, und in der That verwandelt sich dasselbe durch Wasseraufnahme in Oxalsäure und Ammoniak. Aus dieser Constitution der Oxalsäure erklärt sich vielleicht, warum sie in vielen Fällen ein von den übrigen Säuren abweichendes Verhalten zeigt.

Fast sämmtliche Glieder der Reihe $C_nH_{2n-2}O_4$ werden beim Kochen der Fette mit Salpetersäure gewonnen; einige dieser Säuren — Oxalsäure, Bernsteinsäure — entstehen noch bei so vielen anderen Reactionen, dass sich darüber nichts Allgemeines anführen lässt.

Von Wirz (Ann. 104, 247) ist die Darstellung der Säuren aus den Fetten mit Salpetersäure zuletzt beschrieben: Etwa $2\frac{1}{2}$ Kilogr. der aus Cocosnussöl bereiteten festen Fettsäure wurden in zwei grossen Retorten mit dem dreifachen Gewicht käuflicher Salpetersäure gekocht und die verbrauchte Salpetersäure von Zeit zu Zeit ersetzt; zu Anfang war die Einwirkung gering, nach 14 Tagen wurde sie heftiger, es trat heftiges Aufschäumen ein, und die Masse, welche vorher sich als Fettschicht auf der Oberfläche der Säure befand, lagerte sich als ölartige Masse am Boden der Retorte ab; nach Verlauf von 2 Monaten war das Ganze in einen weissen Krystallbrei verwandelt, auf welchen neue Salpetersäure nur geringe Einwirkung mehr zeigte. Die Salpetersäure wurde abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst und die filtrirte Lösung zur Krystallisation verdunstet; das Gemenge der sechs Säuren von Bernsteinsäure bis Lepargylsäure, welches sich gebildet hatte, wurde durch fractionirte Krystallisation getrennt und zuletzt die Ueberzeugung von der Reinheit der Säure dadurch gewonnen, dass bei der partiellen Fällung des Ammoniumsalzes mit salpetersaurem Silber der erste Niederschlag gleiche Zusammensetzung mit dem letzten besass. — Vor

Wirz stellten andere Chemiker dieselben Säuren auf gleiche Weise dar; zuerst Laurent (Ann. de Ch. et de Ph. 66, 154), der die Korksäure, Pimelinsäure, Adipinsäure und Lipinsäure entdeckte, dann Bromeis (Ann. 35, 87) und Sacc (Ann. 51, 221); Malaguti, Smith und Gerhardt fanden Adipinsäure beim Kochen des Talgs, Wallraths und Wachses mit Salpetersäure.

Die Säuren $\mathrm{C_nH_{2n-2}O_4}$ sind bei gewöhnlicher Temperatur fest, zerlegen sich beim Erhitzen, und zwar scheint von der Bernsteinsäure an — wie bei dieser und der Lipinsäure nachgewiesen ist — eine Spaltung in Wasser und das Anhydrid einzutreten; die beiden unteren Glieder zerlegen sich aber in Kohlensäure und Ameisensäure oder Essigsäure:

$$\underset{\text{Oxalsäure.}}{\mathrm{C_2H_2O_4}} = \mathrm{CO_2} + \underset{\text{Ameisensäure.}}{\mathrm{CH_2O_2}}; \qquad \underset{\text{Malonsäure.}}{\mathrm{C_3H_4O_4}} = \mathrm{CO_2} + \underset{\text{Essigsäure.}}{\mathrm{C_2H_4O_2}}.$$

Durch Kochen mit Salpetersäure werden die höchsten Glieder dieser Reihe wahrscheinlich in die niederen übergeführt; beim Schmelzen mit Kalihydrat entstehen unter Wasserstoffentwickelung, wie es scheint, Glieder der Fettsäurereihe, vielleicht zugleich Oxalsäure, und die Gleichung für diese Zersetzuug würde dann z. B. bei der Bernsteinsäure sein:

$$\underset{\text{Bernsteinsäure.}}{\mathrm{C_4H_6O_4}} + 2\,\mathrm{KHO} = \underset{\text{Oxalsaures Kalium.}}{\mathrm{C_2K_2O_4}} + \underset{\text{Essigsäure.}}{\mathrm{C_2H_4O_2}} + \mathrm{H_4}.$$

Die Zersetzungen dieser Säuren sind im Ganzen noch wenig untersucht. Ihre Verbindungsverhältnisse sind die der übrigen zweibasischen Säuren und ist darüber §. 34 der Einleitung zu vergleichen.

§. 198. Oxalsäure, $\left.\begin{array}{l}\mathrm{C_2''O_2}\\ \mathrm{H_2}\end{array}\right\}\mathrm{O_2}$. — Sie wurde 1773 von Savary, 1779 von Wiegleb durch Erhitzen aus dem Sauerkleesalz erhalten, 1784 von Scheele aus diesem Salze mit Bleiessig dargestellt und ihre Identität mit der früher von Bergmann aus Zucker mit Salpetersäure gewonnenen Säure nachgewiesen.

Die Oxalsäure findet sich in sehr vielen Pflanzen, gewöhnlich als saures Kaliumsalz oder als Calciumsalz; das letztere Salz kommt im Harn vor, einige Harnsteine (Maulbeersteine) bestehen zum grössten Theil daraus, auch in anderen Substanzen des thierischen Organismus ist es nachgewiesen; oxalsaures Ammonium kommt in grosser Menge im Guano vor. — Künstlich wird sie aus sehr vielen organischen Verbindungen durch Einwirkung der Salpetersäure oder des schmelzenden Kalihydrats erhalten. — Cyan verwandelt sich unter Wasseraufnahme in Oxalsäure und Ammoniak:

$$2\,\underset{\text{Cyan.}}{\mathrm{CN}} + 4\,\mathrm{H_2O} = \underset{\text{Oxalsäure.}}{\mathrm{C_2H_2O_4}} + 2\,\mathrm{NH_3}.$$

Der ausgepresste Saft der Oxalisarten, der saures oxalsaures Kalium enthält, wird mit Bleizucker ausgefällt, der Niederschlag mit Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff zerlegt und das Filtrat zur Krystallisation verdunstet.

Zucker wird mit 8 Th. Salpetersäure von 1,38 spec. Gew. erwärmt, bis keine rothen Dämpfe mehr entweichen, die Lösung darauf in gelinder Wärme auf

$^1/_6$ Vol. eingedampft, zur Krystallisation hingestellt und die von den Krystallen getrennte Mutterlauge weiter verdunstet; die gesammelten Krystalle legt man auf poröse Steine, lässt sie — zur vollständigen Entfernung der Salpetersäure — an einem warmen Orte verwittern und krystallisirt sie zuletzt noch aus Wasser um.

Aus der wässrigen Lösung krystallisirt die Oxalsäure in grossen, wasserhellen Säulen, die 2 At. Krystallwasser enthalten ($C_2H_2O_4, 2H_2O$), welches sie schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft theilweise, über Schwefelsäure und bei 100° langsam vollständig verlieren; bei 10° löst sich 1 Th. Oxalsäure in 15,5 Th. Wasser, bei 100° in sehr kleinen Mengen Wasser und ist auch in kochendem Weingeist leicht löslich. — Sie schmilzt bei 98° in ihrem Krystallwasser, beginnt bei 132° Gas zu entwickeln, kocht bei 143°, und liefert namentlich zwischen 155° und 160° Kohlenoxyd, Kohlensäure und Ameisensäure; die vorher entwässerte Säure sublimirt rasch zwischen 165° und 204° und zersetzt sich dabei zum Theil. Die Bildung von Kohlensäure, Kohlenoxyd, Ameisensäure und Wasser erfolgt nach den Gleichungen:

$$\underset{\text{Oxalsäure.}}{C_2H_2O_4} = CO_2 + \underset{\text{Ameisensäure.}}{CH_2O_2}; \qquad CH_2O_2 = CO + H_2O.$$

Beim Erhitzen mit Glycerin auf etwas über 100° zerlegt sich die Oxalsäure vollständig in Kohlensäure und Ameisensäure; lässt man die Temperatur auf 190° bis 200° steigen, so tritt zugleich Kohlenoxyd auf, weil dann die Ameisensäure in Kohlenoxyd und Wasser zerlegt wird. (Berthelot, Ann. 98, 139.)

Oxydirende Substanzen verwandeln die Oxalsäure in Kohlensäure. — Salpetersäure bewirkt diese Umwandlung langsam; Chlor in die wässrige Lösung geleitet erzeugt Salzsäure und Kohlensäure; Bleisuperoxyd, Braunstein und Chromsäure werden unter Kohlensäureentwickelung in niedere Oxydationsstufen übergeführt und zugleich entsteht ein oxalsaures Salz der genannten Metalle; Gold wird aus seinen Lösungen metallisch ausgeschieden. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht unter Wasserstoffentwickelung ein kohlensaures Salz.

Concentrirte Schwefelsäure zerlegt die Oxalsäure in Wasser und gleiche Volumen Kohlenoxyd und Kohlensäure:

$$C_2H_2O_4 = CO_2 + CO + H_2O.$$

Mit Phosphorchlorid entstehen Kohlensäure, Kohlenoxyd, Phosphoroxychlorid und Wasser:

$$C_2H_2O_4 + PCl_5 = CO_2 + CO + PCl_3O + HCl.$$

Die Oxalsäure wird an der Entwickelung von Kohlenoxyd und Kohlensäure beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure, an der Bildung von Kohlensäure beim Zusammentreffen mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure, und an dem weissen, in Salzsäure löslichen, in Essigsäure unlöslichen Niederschlage, den sie in einer mit Ammoniak vermischten Chlorcalciumlösung hervorbringt, erkannt.

Die Oxalsäure gehört zu den stärksten organischen Säuren. Sie bildet ausser den neutralen $\left(\left.\begin{matrix}C_2O_2\\M_2\end{matrix}\right\}O_2\right)$ und sauren $\left(\left.\begin{matrix}C_2O_2\\HM\end{matrix}\right\}O_2\right)$ noch sogenannte vierfach saure Salze $\left(\left.\begin{matrix}C_2O_2\\HM\end{matrix}\right\}O_2, C_2H_2O_4\right)$.

Mit Ausnahme der Alkalisalze sind die meisten unlöslich in Wasser, aber löslich in verdünnten Mineralsäuren. Beim Erhitzen entwickeln sie Kohlenoxyd und hinterlassen ein kohlensaures Salz — die Salze der Alkalien und alkalischen Erden —, oder entwickeln Kohlensäure und Kohlenoxyd und hinterlassen ein Metalloxyd — Magnesium und Zinksalz —, oder entwickeln Kohlensäure und hinterlassen ein regulinisches Metall — Nickel und Kupfersalz; zuweilen bleibt auch ein Suboxyd des Metalls zurück, z. B. beim Blei und Cadmiumsalz.

In neuester Zeit sind die oxalsauren Salze ausführlich von Souchay und Lenssen untersucht. (Ann. 99, 31; 100, 308; 102, 35; 103, 308; 105, 245.)

Oxalsaures Ammonium. Neutrales, $C_2(NH_4)_2O_4 + H_2O$. Büschelförmig vereinigte lange Säulen, in etwa 20 Th. kaltem Wasser löslich, beim Erhitzen nach Verlust des Krystallwassers unter theilweiser Schmelzung Kohlenoxyd, Kohlensäure, Ammoniak, Blausäure und Wasser entwickelnd, und einen aus wenig Kohle und Oxamid bestehenden Rückstand lassend. — Saures, $C_2H(NH_4)O_4 + H_2O$. Die Krystalle sind schwerer löslich in Wasser, als die des neutralen Salzes, und lassen beim Erhitzen einen Rückstand von Oxaninsäure. — Vierfach saures, $C_2H(NH_4)O_4, C_2H_2O_4 + 2H_2O$. In heissem Wasser leicht lösliche Nadeln.

Oxalsaures Kalium. Neutrales, $C_2K_2O_4 + H_2O$ und $+ 3H_2O$. In 3 Th. kaltem Wasser lösliche, verwitternde Säulen. — Saures, Sauerkleesalz, $C_2HKO_4 + H_2O$. Es krystallisirt aus dem abgedampften Safte der Oxalis- und Rumexarten. Nicht verwitternde, wenig in kaltem, in 14 Th. kochendem Wasser lösliche Krystalle. — Vierfach saures, $C_2HKO_4, C_2H_2O_4 + 2H_2O$. Die Krystalle sind in Wasser schwerer löslich als die des sauren Salzes.

Oxalsaures Calcium, $C_2Ca_2O_4 + H_2O$ und $+ 3H_2O$. — Es findet sich sehr verbreitet im Pflanzenreich und im Urin, sowie in anderen Thierstoffen. — Fein krystallinischer Niederschlag, der aus heissen Lösungen und kalten concentrirten Lösungen gefällt immer $1H_2O$ enthält, durch Fällung sehr verdünnter kalter Lösungen gewonnen aber ein Gemenge der Calciumverbindung mit 1 und $3H_2O$ ist. Nach dem Trocknen bei 100° ist die Zusammensetzung immer $C_2Ca_2O_4, H_2O$; die Hälfte dieses Krystallwassers entweicht bei 180°, der Rest erst weit über 200°; an der Luft wird H_2O wieder begierig angezogen. — Das Calciumsalz mit $3H_2O$ bildet sich immer, wenn die Abscheidung aus einer Flüssigkeit langsam erfolgt, und ist in Pflanzen und Thierflüssigkeiten nachgewiesen; leicht erkenntlich ist es an der Krystallform unter dem Mikroskop, die entweder ein Quadratoktaeder, oder vierseitige Säule mit oktaedrischer Zuspitzung ist. Das oxalsaure Calcium ist löslich in Phosphorsäure, Salzsäure, Salpetersäure, wenig in Oxalsäure und nicht in Essigsäure.

Oxalsaures Blei, $C_2Pb_2O_4$. — Weisser Niederschlag, in Wasser und Essigsäure nicht, in Oxalsäure wenig, in Salpetersäure leicht löslich; bei 300° zerlegt er sich in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Bleisuboxyd.

Oxalsaures Silber, $C_2Ag_2O_4$. — Weisses, in Wasser unlösliches Pulver, das sich bei 140° braun färbt und dann sogleich verpufft.

Malonsäure, $\left.\begin{matrix} H \\ \overset{''}{C}H_2 \\ \overset{''}{C_2O_2} \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O \\ \\ O \end{matrix}$. — Sie wurde 1858 von Dessaignes (Ann. 107, 251) aus der Aepfelsäure dargestellt. — In eine kalt gehaltene verdünnte Lösung der Aepfelsäure wird nach und nach ein der angewandten

Aepfelsäure fast gleiches Gewicht chromsauren Kaliums in kleinen Stückchen gebracht; die Flüssigkeit entwickelt Kohlensäure, riecht nach Ameisensäure und nimmt zuletzt eine braune Farbe an; man fällt sie nach dem Verdünnen und Erwärmen mit überschüssiger Kalkmilch, vermischt das vom Chromoxyd erhaltene Filtrat mit Bleizucker, zieht den Bleiniederschlag mit verdünnter Salpetersäure aus, welche chromsaures Blei ungelöst lässt, und sättigt die salpetersaure Lösung zu $^3/_4$ mit Ammoniak. Es fällt malonsaures Blei nieder, das nach dem Auswaschen mit Schwefelwasserstoff zerlegt wird; die in gelinder Wärme concentrirte Flüssigkeit liefert krystallinische Blättchen der Malonsäure, während ein grünlicher, Chromoxyd und Aepfelsäure enthaltender Syrup zurückbleibt. — Die durch Umkrystallisiren gereinigte Malonsäure bildet grosse rhomboedrische Krystalle, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, entwickelt bei 150° unter Aufschäumen Kohlensäure und lässt bei trockner Destillation keinen Rückstand; die Producte der trocknen Destillation sind Kohlensäure und Essigsäure. Die Malonsäure wird von concentrirter Schwefelsäure unter Färbung zersetzt.

Das malonsaure Ammonium ist zerfliesslich, und liefert bei trockner Destillation essigsaures und kohlensaures Ammonium und freie Kohlensäure. Das Silbersalz, $C_3H_2Ag_2O_4$, ist ein krystallinisches Pulver, das sich beim Kochen mit der Flüssigkeit nicht schwärzt.

Eine mit der Malonsäure isomerische Säure will Barral im Tabackssafte gefunden haben und nennt sie Nicotinsäure.

Bernsteinsäure, $\left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ \overset{\prime\prime}{C_2}H_4 \end{matrix}\right\} O \\ \left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime}{C_2}O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O \end{matrix}\right.$. — Schon 1657 that Agricola des flüchtigen Bernsteinsalzes Erwähnung, und Barchusen, Boulduc und Boerhave erkannten seine saure Natur. — Die Bernsteinsäure findet sich im Bernstein, in einigen Braunkohlen, im Terpentin, in Lactuca virosa, Artemisia Absinthium u. s. w.; im thierischen Organismus ist sie in den Echinococcusbälgen, der Hydroceleflüssigkeit, der Thymusdrüse, den Thyreoiden und der Milz nachgewiesen. — Sie bildet sich bei Oxydation der Fette mit Salpetersäure (schon aus der Buttersäure), bei der Gährung des Asparagins (Piria, Ann. 68, 343) und äpfelsauren Calciums (Dessaignes, Ann. 70, 102) und der alkoholischen Gährung (Pasteur, Ann. 105, 264).

Bernstein wird der trocknen Destillation unterworfen und das aus Bernsteinsäure und brenzlichem Oel bestehende Destillat zur Entfernung des Oels zwischen Papier gepresst und mit Salpetersäure gekocht; die Bernsteinsäure reinigt man zuletzt durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser. — Rohes äpfelsaures Calcium mit Wasser und Käse angerührt lässt man an einem 30° bis 40° warmen Orte mehrere Tage stehen, zerlegt das gebildete bernsteinsaure Calcium nach dem Abspülen der Mutterlauge mit verdünnter Schwefelsäure und reinigt die aus der eingedampften Lösung erhaltene Bernsteinsäure durch Umkrystallisiren mit Thierkohle. Zugleich mit der Bernsteinsäure entstehen bei dieser Gährung Essigsäure und Kohlensäure:

$$3\,C_4H_6O_5 = 2\,C_4H_6O_4 + C_2H_4O_2 + CO_2 + H_2O.$$
Aepfelsäure. Bernsteinsäure. Essigsäure.

Zuweilen entwickelt sich ausser Kohlensäure auch Wasserstoff und dann entsteht neben Bernsteinsäure Buttersäure:

$$2\,C_4H_6O_5 = C_4H_8O_2 + 4\,CO_2 + 4\,H.$$
Aepfelsäure. Buttersäure.

(Liebig, Ann. 70, 104 u. 363.)

Die Bernsteinsäure krystallisirt in wasserhellen, geruchlosen, an der Luft unveränderlichen Krystallen, die bei 180° schmelzen, bei 235° sieden, und sich dabei in das Anhydrid und Wasser zerlegen; sie löst sich in 5 Th. Wasser von 16°, in 2,2 Th. kochendem Wasser, viel weniger in Weingeist und kaum in Aether. Kochende Salpetersäure, Chromsäure, Chlor, eine Mischung von Salzsäure und chlorsaurem Kalium sind ohne Einwirkung auf die Bernsteinsäure, mit Schwefelsäure und Braunstein destillirt liefert sie Essigsäure, mit 1 At. Phosphorchlorid verwandelt sie sich in das Anhydrid und mit Schwefelsäureanhydrid bildet sie die Sulfobernsteinsäure. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht Oxalsäure.

Die bernsteinsauren Salze ertragen meistens 200° ohne Zersetzung; ihre Lösungen bringen in Eisenchloridlösung einen blass braunrothen Niederschlag hervor.

Bernsteinsaures Ammonium. Das neutrale, $C_4H_4(NH_4)_2O_4$, bildet in Wasser und Weingeist leicht lösliche Krystalle, die an der Luft Ammoniak abdunsten und bei der Destillation Ammoniak, Wasser und Succinimid bilden; beim Verdunsten ihrer wässrigen Lösung schiessen lange Säulen des sauren Salzes, $C_4H_5(NH_4)O_4$, an.

Bernsteinsaures Kalium. Neutrales, $C_4H_4K_2O_4 + 2\,H_2O$. Zerfliessliche und in Alkohol lösliche Säulen. — Saures, $C_4H_5KO_4 + 2\,H_2O$. Durchsichtige, leicht lösliche Säulen. — Vierfach saures, $C_4H_5KO_4, C_4H_6O_4$. Krystallisirt aus der mit noch 1 At. Säure versetzten Lösung des sauren Salzes.

Bernsteinsaures Calcium. Neutrales, $C_4H_4Ca_2O_4$ mit H_2O oder $3\,H_2O$. — Concentrirte Lösungen von Chlorcalcium und bernsteinsaurem Natrium setzen nach dem Vermischen in der Kälte nach einiger Zeit Nadeln mit $3\,H_2O$, beim Kochen sogleich Nadeln mit H_2O ab, die sich schwierig in Wasser lösen. Bei der Destillation liefert das bernsteinsaure Calcium ein braunes, noch nicht näher untersuchtes Oel, Succinon.

Bernsteinsaures Blei, $C_4H_4Pb_2O_4$, ist ein weisser krystallinischer Niederschlag, den Bernsteinsäure in einer Bleizuckerlösung hervorbringt.

Bernsteinsaures Silber, $C_4H_4Ag_2O_4$, ist ein weisser, amorpher Niederschlag, der sich bei 150° schwärzt.

Sulfobernsteinsäure, $C_4H_6SO_7 + H_2O$. — Man kann sie auf den gemischten Typus $\begin{matrix} H_2 \\ H_2 \\ H_2\,O \\ H_4\,O_2 \end{matrix}$ beziehen: $\left.\begin{matrix} H \\ S''O_2 \\ C_2''O_2 \\ C_2'''H_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O \\ O_2 \end{matrix}$. Sie wurde 1841 von Fehling entdeckt. (Ann. 38, 285; 49, 203.) Die Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid lässt man von kalt gehaltener Bernsteinsäure absorbiren, erwärmt die durchsichtig gewordene Masse einige Stunden auf 40° bis 50°, sättigt nach dem Vermischen mit Wasser durch vorsichtigen Zusatz von kohlensaurem Blei die freie Schwefelsäure, fällt aus dem Filtrat mit Bleizucker sulfobernsteinsaures

Blei und zersetzt dasselbe mit Schwefelwasserstoff. Die vom Schwefelblei filtrirte Lösung wird im Vacuum verdunstet.

Warzenförmige, zerfliessliche Krystalle, die auch in Alkohol und Aether leicht löslich sind. — Die Sulfobernsteinsäure ist dreibasisch.

Sulfobernsteinsaures Barium, $C_4H_3Ba_3SO_7$, ist ein weisser Niederschlag, den die Sulfobernsteinsäure in einer Lösung von essigsaurem Barium hervorbringt. — Sulfobernsteinsaures Blei, $C_4H_3Pb_3SO_7$, wird aus der Lösung der freien Säure durch Bleizucker gefällt.

Bernsteinsäureanhydrid, $C_4H_4O_2, O$, wurde 1835 von d'Arcet durch wiederholte Destillation der Bernsteinsäure und jedesmalige Entfernung des mit übergegangenen Wassers, und 1853 von Gerhardt und Chiozza (Ann. 87, 293) durch Destillation gleicher Molecüle Phosphorchlorid und Bernsteinsäure dargestellt. Es ist eine weisse, krystallinische Masse, die in Wasser schwerer, in Weingeist leichter löslich ist als die Bernsteinsäure, mit Ammoniakgas unter Erhitzung Succinimid und Wasser liefert und von 1 At. Phosphorchlorid übergeführt wird in

Succinylchlorür, $\left.\begin{matrix} C_4H_4O_2 \\ Cl_2 \end{matrix}\right\}$; dieses ist ein rauchendes, bei 190° unter theilweiser Zersetzung siedendes Liquidum, das bei etwa 0° zu schönen tafelförmigen Krystallen gesteht.

Lipinsäure, $\left.\begin{matrix} H \\ \overset{''}{C_3H_6} \\ \overset{''}{C_2O_2} \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O \\ \\ O \end{matrix}$. — Laurent belegte schon 1837 ein Gemenge von Bernsteinsäure und Lipinsäure, welches er bei Oxydation fetter Säuren mit Salpetersäure gewonnen hatte, mit dem Namen Lipinsäure; die Existenz dieser Säure — an deren Platz die isomerische Pyroweinsäure in diese Reihe homologer Säuren gesetzt wurde — bezweifelten Gerhardt und Arppe, und erst Wirz (1857. Ann. 104, 278) bewies, dass wirklich unter den Oxydationsproducten des Fettes eine Säure $C_5H_8O_4$ vorkommt, die sich durch fractionirte Fällung nicht weiter spalten lässt. — Die Lipinsäure krystallisirt in durchscheinenden Krusten, die aus Aneinanderlagerungen rundlicher, harter Warzen bestehen, destillirt in einem Retörtchen unter Hinterlassung eines geringen kohligen Rückstandes und geht bei oft wiederholter Destillation in das Anhydrid über; die dreimal destillirte Säure sublimirt schon bei 100° zwischen zwei Uhrgläsern in langen glänzenden Nadeln. — Das Calciumsalz, $C_5H_6Ca_2O_4 + H_2O$, stellt nach dem Abdampfen seiner Lösung eine undurchsichtige warzige Masse dar; Chlorcalcium wird nicht durch lipinsaures Ammonium gefällt. Das Silbersalz, $C_5H_6Ag_2O_4$, bildet ein weisses Pulver.

Adipinsäure, $\left.\begin{matrix} H \\ \overset{''}{C_4H_8} \\ \overset{''}{C_2O_2} \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O \\ \\ O \end{matrix}$. — Von Laurent 1837 entdeckt, zuletzt von Wirz (l. c.) untersucht. Die Adipinsäure krystallisirt aus

wässriger Lösung in Krusten, die aus undurchsichtigen, weichen Warzen bestehen, giebt bei 140° Wasser ab und sublimirt zuletzt in langen feinen Nadeln; sie löst sich leicht in kochendem Wasser, Weingeist und Aether. — Das Calciumsalz, $Ɛ_6H_8Ca_2\Theta_4 + H_2\Theta$, besteht aus undurchsichtigen warzigen Massen; das Silbersalz, $Ɛ_6H_8Ag_2\Theta_4$, ist ein weisses Pulver.

Pimelinsäure, $\left.\begin{array}{r} H \\ \overset{\prime\prime}{Ɛ_5H_{10}} \\ \overset{\prime\prime}{Ɛ_2\Theta_2} \\ H \end{array}\right\} \begin{array}{l} \Theta \\ \\ \Theta \end{array}$. — Sie wurde von Laurent 1837 entdeckt, von Bromeis (Ann. 35, 104), Marsh (Ann. 104, 121) und Wirz (l. c.) untersucht. — Aus Wasser krystallisirt die Pimelinsäure in Krusten, welche aus einzelnen länglichen Körnern bestehen, giebt bei 130° Wasser aus und verflüchtigt sich zum Theil in stechenden Dämpfen, während die grösste Menge bei Steigerung der Temperatur (bei 280°) sich dunkler färbt. In heissem Wasser ist sie sehr löslich. Sie hält hartnäckig Wasser zurück, das erst bei anhaltendem Erhitzen über den Schmelzpunkt entweicht. — Das Bariumsalz, $Ɛ_7H_{10}Ba_2\Theta_4$, bildet undurchsichtige, warzige Krusten. Das Silbersalz, $Ɛ_7H_{10}Ag_2\Theta_4$, ist ein weisses Pulver.

Korksäure, $\left.\begin{array}{r} H \\ \overset{\prime\prime}{Ɛ_6H_{12}} \\ \overset{\prime\prime}{Ɛ_2\Theta_2} \\ H \end{array}\right\} \begin{array}{l} \Theta \\ \\ \Theta \end{array}$. — Schon 1787 wurde sie von Brugnatelli bei Behandlung des Korks und Papiers mit Salpetersäure erhalten, später von Chevreul, Berzelius, Laurent, Bromeis u. A. bei Behandlung verschiedener Stoffe — Lumpen, Baumrinde, Fette und fette Säuren — gewonnen. — Die bei Behandlung des Fettes mit Salpetersäure (s. §. 197) erhaltene Masse wird mehrere Male in Wasser gelöst und zur Entfernung der Salpetersäure im Wasserbade verdunstet; die aus der nicht zu concentrirten Lösung und beim Abdampfen der Mutterlauge in Körnern (nicht in Krusten) sich absetzenden Säuren werden gesammelt und durch wiederholtes Umkrystallisiren, zuletzt aus schwachem Weingeist, die zuerst anschiessende Lepargylsäure von der Korksäure getrennt. — Einzelne weisse, zart anzufühlende Körner, die bei 120° zum Theil, bei 128° vollständig schmelzen und nach dem Schmelzen auf dem Platinblech zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarren. Weingeist löst die Korksäure reichlicher als Wasser. — Korksäure mit überschüssigem Baryt auf 80° erhitzt liefert unter heftiger Reaction ein grösstentheils bei 76° siedendes Oel von der Zusammensetzung $Ɛ_6H_{14}$. Dieser Kohlenwasserstoff ist stark lichtbrechend, leicht beweglich, riecht aromatisch, besitzt bei 26° das spec. Gew. 0,671, wird von Chlor, Brom und Jod mit Heftigkeit angegriffen, entwickelt mit concentrirter Salpetersäure schon bei gewöhnlicher Temperatur rothe Dämpfe, ohne sich damit zu mischen, und färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure violett. Die Bildung aus Korksäure geschieht nach der Gleichung: $Ɛ_8H_{14}\Theta_4 + 2\,Ba_2\Theta = Ɛ_6H_{14} + 2\,ƐBa_2\Theta_3$. (Riche, Centralbl. 1859, 885.) — Korksaures Silber, $Ɛ_8H_{12}Ag_2\Theta_4$, ist ein weisser, pulvriger Niederschlag.

Lepargylsäure, $\left.\begin{array}{r}\mathrm{H}\\ \mathrm{C_7''H_{14}}\\ \mathrm{C_2''\Theta_2}\\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\begin{array}{l}\Theta\\ \Theta\end{array}$. — Sie wurde von Buckton beim Kochen des chinesischen Wachses mit Salpetersäure erhalten und Anchoinsäure genannt, und darauf wieder von Wirz (l. c.) dargestellt. Darstellung vergl. Korksäure. — Kleine runde, der Korksäure ähnlich sehende, aber härtere Körner, die bei 115° theilweise, bei 124° vollständig schmelzen und nach dem Schmelzen auf dem Platinblech zu einer kleinstrahlig krystallinischen Masse erstarren. — Das Bariumsalz, $\mathrm{C_9H_{14}Ba_2\Theta_4}$, ist eine porzellanartige Masse. — Das Silbersalz, $\mathrm{C_9H_{14}Ag_2\Theta_4}$, ist ein weisses Pulver.

Sebacylsäure, $\left.\begin{array}{r}\mathrm{H}\\ \mathrm{C_8''H_{16}}\\ \mathrm{C_2''\Theta_2}\\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\begin{array}{l}\Theta\\ \Theta\end{array}$. — Sie wurde von Thenard entdeckt und entsteht bei Destillation der Oelsäure oder des Glycerids derselben (Olein), sowie beim Erhitzen des Ricinusöls mit Kalihydrat. (Bouis, Ann. 80, 304.)

Die Destillationsproducte der Oelsäure kocht man mit Wasser aus, filtrirt heiss und behandelt den vom Wasser nicht gelösten Rückstand so oft auf gleiche Weise, als die wässrige Lösung beim Erkalten noch Krystalle der Sebacylsäure absetzt. — Der Rückstand, welcher bei Behandlung des Ricinusöls mit Kalihydrat zur Gewinnung des Caprylalkohols (§. 64) bleibt, wird in Wasser gelöst, mit so viel verdünnter Schwefelsäure vermischt, dass noch eine schwache alkalische Reaction bleibt, von der ausgeschiedenen fetten Substanz filtrirt und das Filtrat endlich mit überschüssiger Säure zerlegt. Die abgeschiedene Sebacylsäure wird aus heissem Wasser umkrystallisirt. — Weisse Blättchen oder Nadeln, die nach dem Schmelzen beim Erkalten wieder krystallinisch erstarren und in höherer Temperatur sublimiren; sie lösen sich leicht in Weingeist, Aether und heissem Wasser, wenig in kaltem Wasser. — Chlor wirkt nur im Sonnenlichte ein und bildet zwei Substitutionsproducte $\mathrm{C_{10}H_{17}Cl\Theta_4}$ und $\mathrm{C_{10}H_{16}Cl_2\Theta_4}$. — Bei acht- bis zehntägigem Kochen mit überschüssiger concentrirter Salpetersäure soll nach Arppe (Ann. 95, 242) Bernsteinsäure und eine neue Säure, Oxypyrolsäure, ($\mathrm{C_7H_{12}\Theta_5}$), sich bilden, welche letztere aber nach Wirz (Ann. 104, 280) wahrscheinlich Pimelinsäure war.

Aus der Rhodeoretinsäure und Rhodeoretinolsäure (Zersetzungsproducte des Jalappaharzes) hat Mayer (Ann. 83, 143) durch Kochen mit Salpetersäure eine Säure dargestellt und Ipomsäure genannt, welche mit Ausnahme des Schmelzpunktes, der bei 104° liegt, in allen Stücken der Sebacylsäure gleicht.

Sebacylsaures Calcium, $\mathrm{C_{10}H_{16}Ca_2\Theta_4}$, krystallisirt in schwer löslichen, kleinen Blättchen. Bei trockner Destillation liefert es flüssige Producte, die aus den Aldehyden der fetten Säuren zu bestehen scheinen. (Calvi, Ann. 91, 110. Petersen, Ann. 103, 184.) Sebacylsaures Silber, $\mathrm{C_{10}H_{16}Ag_2\Theta_4}$, ist ein käsiger Niederschlag.

Roccellsäure, $\left.\begin{matrix} H \\ \overset{\prime\prime}{C}_{15} H_{30} \\ \overset{\prime\prime}{C}_2 O_2 \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O \\ \\ O \end{matrix}$. — Sie wurde 1830 von Heeren in der Roccella tinctoria entdeckt und später von Schunck (Ann. 61, 78) und Hess untersucht. — Die Flechte wird mit Ammoniak in der Kälte ausgezogen, der Auszug mit Chlorcalcium vermischt und der Niederschlag von roccellsaurem Calcium nach dem Auswaschen mit Salzsäure zerlegt; die abgeschiedene Roccellsäure wird aus Aether umkrystallisirt. (Schunck.) Oder man löst den ätherischen Extract der Flechte in möglichst wenig kochender Boraxlösung, worauf beim Erkalten ein Theil der Roccellsäure herauskrystallisirt, und wiederholt dieselbe Operation mit der aus der Mutterlauge mit Salzsäure wieder abgeschiedenen Säure; vollständig reinigt man sie dann durch Umkrystallisiren aus verdünntem heissem Weingeist unter Zusatz von Thierkohle. (Hess.)

Die Roccellsäure krystallisirt in blendend weissen prismatischen Krystallen, ist unlöslich in kaltem und heissem Wasser, schwer löslich in kaltem verdünntem Weingeist, leicht löslich in kochendem verdünntem Weingeist, kaltem absolutem Alkohol, Aether, Benzin, Borax und phosphorsaurem Natrium. Sie schmilzt bei 132°, erstarrt wieder krystallinisch bei 108°, liefert beim Erhitzen im Röhrchen ein Oel, das bald wieder krystallinisch erstarrt, und entwickelt dabei einen Fettgeruch. Salzsäure, concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure lassen sie unverändert, rauchende Salpetersäure zersetzt sie bei anhaltendem Erwärmen vollständig, rauchende Schwefelsäure und Schwefelsäureanhydrid lösen sie unter Schwärzung. Brom wirkt selbst im Sonnenlichte nicht ein, Salzsäure und chlorsaures Kalium erst bei längerem Erwärmen.

Die Roccellsäure quillt in den concentrirten Lösungen der Alkalien auf und löst sich dann beim Verdünnen mit Wasser. — Roccellsaures Barium, $C_{17}H_{30}Ba_2O_4$, ist ein voluminöser Niederschlag, der nach dem Trocknen Seidenglanz besitzt. — Das Bleisalz, $C_{17}H_{30}Pb_2O_4, PbHO + H_2O$, ist ein Niederschlag, den die alkoholische Lösung der Roccellsäure in einer gleichen Bleizuckerlösung hervorbringt.

Neutrale zusammengesetzte Aether der Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$.

§. 199.

	Formel und Gewicht eines Molecüls.	Schmelzpunkt.	Siedepunkt.	Spec. Gewicht.	Spec. Gew. d. Dampfs (berechnet).	Spec. Volumen (berechnet).
Oxalsäure-Methyläther . . .	$\left.\begin{matrix}C_2O_2\\(CH_3)_2\end{matrix}\right\}O_2$ 118	+ 51°	162°	1,1566 bei 50°	4,08	117
Bernsteinsäure-Methyläther .	$\left.\begin{matrix}C_4H_4O_2\\(CH_3)_2\end{matrix}\right\}O_2$ 146	+ 20°	198°	1,179 bei 20°	5,05	161
Korksäure-Methyläther . . .	$\left.\begin{matrix}C_8H_{12}O_2\\(CH_3)_2\end{matrix}\right\}O_2$ 202			1,014 bei 18°	6,99	249
Sebacylsäure-Methyläther . . .	$\left.\begin{matrix}C_{10}H_{16}O_2\\(CH_3)_2\end{matrix}\right\}O_2$ 230	+ 25°,5	285°	Leichter als Wasser im geschmolzenen Zustande.	7,96	293
Oxalsäure-Methyl-Aethyläther	$\left.\begin{matrix}C_2O_2\\(CH_3)(C_2H_5)\end{matrix}\right\}O_2$ 132		160° bis 170°	1,127 bei 12°	4,57	139
Oxalsäure-Aethyläther . . .	$\left.\begin{matrix}C_2O_2\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}O_2$ 146		186°	1,1016 bei 0°	5,05	161
Bernsteinsäure-Aethyläther .	$\left.\begin{matrix}C_4H_4O_2\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}O_2$ 174		217°	1,0718 bei 0°	6,02	205
Adipinsäure-Aethyläther . . .	$\left.\begin{matrix}C_6H_8O_2\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}O_2$ 202		230° (unter Zersetzung).	1,001 bei 20°,5	6,99	249
Pimelinsäure-Aethyläther . . .	$\left.\begin{matrix}C_7H_{10}O_2\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}O_2$ 216		Zersetzt sich.		7,47	271
Korksäure-Aethyläther . . .	$\left.\begin{matrix}C_8H_{12}O_2\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}O_2$ 230		260°	1,003 bei 18°	7,96	293
Lepargylsäure-Aethyläther .	$\left.\begin{matrix}C_9H_{14}O_2\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}O_2$ 244		Zersetzt sich.	Leichter als Wasser.	8,46	315
Sebacylsäure-Aethyläther . . .	$\left.\begin{matrix}C_{10}H_{16}O_2\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}O_2$ 258		308°	Leichter als Wasser.	8,93	337
Roccellsäure-Aethyläther . . .	$\left.\begin{matrix}C_{17}H_{30}O_2\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}O_2$ 356			Leichter als Wasser.	12,3	491
Oxalsäure-Amyläther	$\left.\begin{matrix}C_2O_2\\(C_5H_{11})_2\end{matrix}\right\}O_2$ 230		262°		7,96	293
Pimelinsäure-Amyläther . .	$\left.\begin{matrix}C_7H_{10}O_2\\(C_5H_{11})_2\end{matrix}\right\}O_2$ 300		280° (?)		10,38	403

Zur Darstellung dieser Aether benutzt man die gewöhnlichen Methoden, man destillirt die Säure mit Schwefelsäure und dem Alkohol oder leitet Salzsäuregas durch die Lösung der Säure in dem Alkohol. — Die Mehrzahl dieser Aether ist flüssig (nur die Methyläther sind fest bei gewöhnlicher Temperatur) und unzersetzt destillirbar; sie werden durch Erhitzen mit weingeistigem Kali zerlegt in den Alkohol und die Säure, deren Radicale sie enthalten, können aber, z. B. der Oxal-

säure-Aethyläther, beim Vermischen mit weniger Kali, als zur vollständigen Zersetzung nothwendig ist, den sauren Aether bilden:

$$\underset{\text{Oxalsäure-Aethyläther.}}{\left.\begin{matrix}C_2O_2\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}O_2} + KHO = \underset{\text{Aethyloxalsaures Kalium.}}{\left.\begin{matrix}C_2O_2\\(C_2H_5)K\end{matrix}\right\}O_2} + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O.$$

Auch bei der Zersetzung mit Ammoniak wirken 2 oder 1 At. auf 1 At. des zusammengesetzten Aethers und bilden entweder ein neutrales Amid oder den Aether einer Aminsäure:

$$\underset{\text{Oxalsäure-Aethyläther.}}{\left.\begin{matrix}C_2O_2\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}O_2} + 2NH_3 = \underset{\text{Oxamid.}}{\left.\begin{matrix}C_2O_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2} + 2\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O;$$

$$\underset{\text{Oxalsäure-Aethyläther.}}{\left.\begin{matrix}C_2O_2\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}O_2} + NH_3 = \underset{\text{Oxaminsäure-Aethyläther.}}{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}N\\\left.\begin{matrix}C_2O_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O\end{matrix}} + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O.$$

§. 199a. Oxalsäure-Methyläther, $\left.\begin{matrix}C_2O_2\\(CH_3)_2\end{matrix}\right\}O_2$. — Man destillirt 2 Th. Kleesalz mit einem Gemisch von 1 Th. Holzgeist und 1 Th. concentrirter Schwefelsäure und überlässt das Destillat der Verdunstung bei gewöhnlicher Temperatur. — Grosse Tafeln, die in Weingeist, Aether und Wasser löslich sind, mit letzterem sich aber bald in Oxalsäure und Holzgeist zersetzen. — Mit trocknem Ammoniakgas bilden sie Oxaminsäure-Methyläther, mit wässrigem Ammoniak Oxamid. — Von trocknem Chlor werden sie langsam verändert; das erste Product, welches bei Einwirkung des Chlors auf den geschmolzenen Aether entsteht, ist ein flüchtiges Liquidum, $C_4H_2Cl_4O_4$, das mit Wasser sogleich in Kohlenoxyd, Oxalsäure und Salzsäure zerfällt. Im Sonnenlichte bildet sich ein Perchloräther, $C_4Cl_6O_4$, stark nach Carbonylchlorür riechende Blätter, die bei 350° in Carbonylchlorür und Kohlenoxyd, mit Alkohol in Oxaläther, Chlorkohlensäureäther und Salzsäure zerfallen:

$$C_4Cl_6O_4 + 4C_2H_6O = \underset{\text{Oxalsäure-Aethyläther.}}{C_6H_{10}O_4} + \underset{\text{Chlorkohlensäureäther.}}{2C_3H_5ClO_2} + HCl.$$

Mit Kalilauge bilden sie oxalsaures, kohlensaures und Chlor-Kalium.

Oxalsäure-Aethyläther, $\left.\begin{matrix}C_2O_2\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}O_2$. — Es wird eine Mischung von 1 Th. Kleesalz, 1 Th. Weingeist und 2 Th. concentrirter Schwefelsäure destillirt. Oder man lässt auf Oxalsäure, die in einer tubulirten Retorte zum Schmelzen erhitzt ist, absoluten Weingeist tropfen. — Aromatisch riechendes öliges Liquidum, das sich in Wasser nicht löst, aber in längerer Berührung mit demselben in Weingeist und Oxalsäure zersetzt wird. — Mit geringen Mengen weingeistigem Kali vermischt scheidet sich äthyloxalsaures Kalium ab, mit überschüssigem Kali tritt Zersetzung in oxalsaures Salz und Weingeist ein; gasförmiges Ammoniak bildet Oxaminsäure-Aethyläther, mit wässrigem oder weingeistigem Ammoniak vermischt fällt sogleich Oxamid nieder. — Beim Erwärmen

mit Kalium oder Natrium entsteht unter Kohlenoxydentwickelung Kohlensäureäther. (§. 163.)

Bei Einwirkung des Chlors auf den Oxalsäure-Aethyläther im Sonnenlichte entsteht Perchloroxaläther, $C_6Cl_{10}O_4$, ein fester, geruchloser, krystallisirender Körper, der bei 144° unter beginnender Zersetzung schmilzt, bei rascher Destillation in Carbonylchlorür, Kohlenoxyd und Trichloracetylchlorür zerfällt:

$$C_6Cl_{10}O_4 = COCl_2 + CO + \underset{\text{Trichlor-acetylchlorür.}}{2\,C_2Cl_4O};$$

und beim Aufbewahren dieselbe Zersetzung erleidet. Der Perchloroxaläther löst sich nicht in Wasser, zersetzt sich aber an feuchter Luft und wird von Weingeist, Holzgeist, Fuselöl, Aceton und Terpentinöl sogleich, von Aether und Essigäther langsamer zersetzt. Mit Kali zusammengebracht entstehen Oxalsäure, Trichloressigsäure und Salzsäure, Ammoniakgas und wässriges Ammoniak zersetzen ihn ebenfalls.

Oxalsäure-Methyl-Aethyläther, $\left.\begin{matrix}C_2O_2\\(CH_3)(C_2H_5)\end{matrix}\right\}O_2$, bildet sich bei Destillation eines Gemisches von äthyloxalsaurem und methylschwefelsaurem Kalium und ist eine aromatisch riechende Flüssigkeit. (Chancel, Ann. 79, 92.)

Oxalsäure-Amyläther, $\left.\begin{matrix}C_2O_2\\(C_5H_{11})_2\end{matrix}\right\}O_2$. — Amylalkohol wird mit überschüssiger Oxalsäure erhitzt und das aufschwimmende Oel der Destillation unterworfen. — Es ist ein nach Wanzen riechendes Oel und verhält sich gegen Wasser, Alkalien, gasförmiges und wässriges Ammoniak analog den anderen Oxaläthern.

Bernsteinsäure-Methyläther, $\left.\begin{matrix}C_4H_4O_2\\(CH_3)_2\end{matrix}\right\}O_2$, ist unter 20° fest.

Bernsteinsäure-Aethyläther, $\left.\begin{matrix}C_4H_4O_2\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}O_2$. — Oeliges Liquidum. Wird dieser Aether mit Kalium in Berührung gebracht, so entwickelt sich nach Fehling (Ann. 49, 192) Wasserstoff und es bleibt eine gelbe, dicke Masse, die bei Behandlung mit kochendem Wasser eine ölige, beim Erkalten erstarrende Schicht absetzt. Nach dem Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist ist sie weiss, schmilzt bei 133°, verflüchtigt sich vollständig bei 206°, löst sich wenig in kaltem Alkohol und in jedem Verhältniss in Aether. Ihre Zusammensetzung ist $C_6H_8O_3$ [$C_4H_3(C_2H_5)O_3$?]; beim Kochen mit Kali zerfällt sie in Bernsteinsäure und Weingeist.

Chlor verwandelt den Bernsteinsäureäther im Sonnenlichte in Perchloräther, $C_8Cl_{14}O_4$, der aus Aether in kleinen, zwischen 115° und 120° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Bei der Destillation liefert er Kohlensäure, Trichloracetylchlorür (C_2Cl_4O), Anderthalb-Chlorkohlenstoff und eine Flüssigkeit, Chlorsuccid, C_3Cl_4O. Kali zerlegt den Perchlorbernsteinsäure-Aether in Chlorkalium, ameisensaures Kalium, kohlensaures Kalium und chlorsuccinsaures Kalium. Das Amid der Chlorsuccinsäure entsteht bei Behandlung des Perchlorbernsteinsäure-Aether mit Ammoniak, der Aether bei Behandlung desselben mit Weingeist. — Die Chlorsuccinsäure, $C_3HCl_3O_2$ (?), (Trichloracrylsäure?)

wird beim Vermischen des Perchlorbernsteinsäure-Aethers mit Weingeist, wenig Kali und etwas Wasser — zur Mässigung der Reaction —, Uebersättigen mit Salzsäure und Verdunsten der Lösung als gelbes Oel gewonnen; es erstarrt nach längerem Stehen über Schwefelsäure krystallinisch und wird durch Umkrystallisiren aus absolutem Weingeist gereinigt. Die Krystalle schmelzen bei 60° und sublimiren bei 75°. — Das Silbersalz, $\text{Ꞓ}_3\text{AgCl}_3\Theta_2$ (?), scheidet sich in glänzenden Prismen beim Vermischen concentrirter Lösungen von salpetersaurem Silber und der Säure ab. (Malaguti, Ann. de Chim. et de Phys. 16, 66.)

Ueber die Eigenschaften der übrigen Aether vergleiche die Tabelle.

Aethersäuren der Säuren $\text{Ꞓ}_n\text{H}_{2n-2}\Theta_4$.

§. 200. Nur bei der Oxalsäure und Bernsteinsäure hat man diese Aethersäuren beobachtet.

Methyloxalsäure, $\left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}_2\Theta_2\\(\text{ꞒH}_3)\text{H}\end{matrix}\right\}\Theta_2$. — Sie ist in den Mutterlaugen des neutralen Aethers enthalten, zersetzt sich leicht in freiem Zustande und liefert ein in Tafeln anschiessendes Bariumsalz.

Aethyloxalsäure, $\left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}_2\Theta_2\\(\text{Ꞓ}_2\text{H}_5)\text{H}\end{matrix}\right\}\Theta_2$. — Die aus der Lösung eines Salzes abgeschiedene Säure zersetzt sich beim Verdunsten. — Das Kaliumsalz, $\text{Ꞓ}_4\text{H}_5\text{K}\Theta_4$, scheidet sich in krystallinischen Blättchen auf Zusatz einer weingeistigen Kalilösung zu einer Lösung des oxalsauren Aethyläthers in absolutem Alkohol ab; sie können aus Weingeist umkrystallisirt werden, zersetzen sich aber schon bei 100°.

Amyloxalsäure, $\left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}_2\Theta_2\\(\text{Ꞓ}_5\text{H}_{11})\text{H}\end{matrix}\right\}\Theta_2$. — Man erhitzt Amylalkohol mit überschüssiger Oxalsäure, sättigt das abgeschiedene Oel in der Siedhitze mit kohlensaurem Calcium und lässt erkalten; es scheiden sich dann Krystalle von amyloxalsaurem Calcium, $\text{Ꞓ}_7\text{H}_{11}\text{Ca}\Theta_4 + \text{H}_2\Theta$, in Schuppen ab, die sich schon bei 100° zersetzen.

Aethylbernsteinsäure, $\left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}_4\text{H}_4\Theta_2\\(\text{Ꞓ}_2\text{H}_5)\text{H}\end{matrix}\right\}\Theta_2$. — Absoluter Alkohol wird mit Bernsteinsäureanhydrid im Wasserbade mehrere Stunden erwärmt, der Rückstand mit Wasser gemischt und die vom neutralen Bernsteinsäureäther getrennte wässrige Lösung mit Baryt neutralisirt; diese Lösung wird im Wasserbade zur Trockne gebracht, mit absolutem Alkohol extrahirt, wenig Aether zugefügt, filtrirt und aus dem Filtrat mit Aether das äthylbernsteinsaure Barium gefällt, das zur Darstellung der übrigen Verbindungen dient.

Die Aethylbernsteinsäure ist eine farblose, syrupartige, in Wasser, Weingeist und Aether lösliche Flüssigkeit, die ohne wesentliche Zersetzung destillirt. Sie wird aus dem Bariumsalze durch Vermischen desselben mit nicht überschüssiger Schwefelsäure, Verdunsten der nicht filtrirten Masse im Vacuum, Ausziehen des trocknen Rückstandes mit Aether und endlich Verdampfen des Aethers gewonnen. — Die Salze der Aethylbernsteinsäure sind meistens leicht löslich, nur das Silbersalz ist ein unkrystallinischer Niederschlag; das Natrium-, Barium-, Zink- und Kupfersalz schiessen in undeutlichen Krystallen an. (Heintz, Chem. Centralbl. 1859, 677.)

Amide der Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$. (Vergl. §. 36.)

§. 201. Bei der **Oxalsäure** sind zwei Amide bekannt, die durch Erhitzen des neutralen und sauren Ammoniumsalzes entstehen:

$$\left.\begin{matrix}C_2O_2\\(NH_4)_2\end{matrix}\right\}O_2 = \underset{\text{Oxamid.}}{\left.\begin{matrix}C_2O_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2} + 2H_2O; \quad \left.\begin{matrix}C_2O_2\\(NH_4)H\end{matrix}\right\}O_2 = \underset{\text{Oxaminsäure.}}{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\\C_2O_2\end{matrix}\right\}N\\\left.\begin{matrix}H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}} + H_2O;$$

ferner einige Verbindungen, die sich vom Oxamid oder der Oxaminsäure durch Substitution eines Theils des typischen Wasserstoffs durch Alkoholradicale ableiten.

Oxamid, $\left.\begin{matrix}C_2O_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$. — Es wurde schon 1817 von **Bauhof** beim Vermischen des Oxaläthers mit Ammoniak erhalten, aber erst 1834 von **Liebig** als Oxamid erkannt; 1830 stellte **Dumas** dieselbe Verbindung durch Erhitzen des neutralen oxalsauren Ammoniums dar. Bei der Destillation des oxalsauren Ammoniums und Waschen des Destillats mit Wasser bleiben nur etwa 4 bis 5 Proc. Oxamid zurück; dagegen setzt es sich sogleich und in reichlicher Menge beim Vermischen des Oxaläthers mit weingeistigem Ammoniak ab. — Das Oxamid ist ein weisses, geruchloses Pulver, unlöslich in kaltem Wasser und Weingeist, etwas löslich in kochendem Wasser, und bei vorsichtigem Erhitzen theilweise unzersetzt sublimirbar. Werden die Dämpfe des Oxamids durch ein rothglühendes Glasrohr geleitet, so entstehen Kohlenoxyd, Kohlensäure, Ammoniak, Blausäure und Harnstoff. Beim Erhitzen auf 310° im verschlossenen Gefässe zerlegt es sich in Cyan, Kohlenoxyd, Kohlensäure und Ammoniak; die Zersetzung ist zuerst ($C_2H_4N_2O_2 = \underset{\text{Cyan.}}{2CN} + 2H_2O$), das Wasser verwandelt einen Theil des Oxamids in oxalsaures Ammonium und es müssen daher auch die Zersetzungsproducte dieses Salzes — Kohlenoxyd und kohlensaures Ammonium — auftreten; wird das Oxamid mit Phosphorsäureanhydrid erhitzt, so liefert es Cyan, das mit geringen Mengen Kohlenoxyd und Kohlensäure gemengt ist. Trocknes Quecksilberoxyd führt das Oxamid in höherer Temperatur in Harnstoff über

$$\left(\underset{\text{Oxamid.}}{\left.\begin{matrix}C_2O_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2} + O = \underset{\text{Harnstoff.}}{\left.\begin{matrix}CO\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2} + CO_2\right);$$

wird das Oxamid in kochendem Wasser vertheilt und Quecksilberoxyd eingetragen, so entsteht eine pulvrige Verbindung: $2C_2H_4N_2O_2, Hg_2O$.

Beim Vermischen des Oxaläthers mit Methylamin, Aethylamin und Amylamin, oder Erhitzen der neutralen oxalsauren Salze dieser Basen entstehen:

$$\underset{\text{Dimethyloxamid.}}{\left.\begin{matrix}C_2O_2\\(CH_3)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2}, \quad \underset{\text{Diäthyloxamid.}}{\left.\begin{matrix}C_2O_2\\(C_2H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2}, \quad \underset{\text{Diamyloxamid.}}{\left.\begin{matrix}C_2O_2\\(C_5H_{11})_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2}.$$

Die beiden ersten Verbindungen sind in Wasser und Weingeist lösliche Nadeln, die letzte bildet bei 139° schmelzende, in Wasser unlösliche Nadeln.

Oxaminsäure, $\left.\begin{array}{r}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{C_2O_2}\end{array}\right\}\mathrm{N}$, $\left.\begin{array}{r}\mathrm{C_2O_2}\\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\mathrm{O}$. — Saures oxalsaures Ammonium entwickelt zwischen 220° und 230° Kohlenoxyd, Kohlensäure, Ameisensäure, Ammoniak, Cyan und Oxamid, und lässt einen aus Oxamid und Oxaminsäure bestehenden Rückstand; kaltes Wasser löst die Oxaminsäure und concentrirte Chlorbariumlösung fällt sie als oxaminsaures Barium, aus dem mit verdünnter Schwefelsäure die Oxaminsäure abgeschieden wird. — Sie bleibt bei freiwilligem Verdunsten der Lösung als körniges gelbliches Pulver, das beim Kochen mit Wasser wieder in saures oxalsaures Ammonium übergeht. Oxaminsaures Barium, $\mathrm{C_2H_2BaNO_3}$, schiesst in farblosen Krystallen an. Oxaminsaures Silber, $\mathrm{C_2H_2AgNO_3}$, wird aus der Lösung des Bariumsalzes durch salpetersaures Silber gefällt; beim Erwärmen der Flüssigkeit löst es sich wieder und scheidet sich beim Erkalten in seidenglänzenden, bald schwarz werdenden Nadeln ab.

Die Aether der Oxaminsäure,

$\left.\begin{array}{r}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{C_2O_2}\end{array}\right\}\mathrm{N}$, $\left.\begin{array}{r}\mathrm{C_2O_2}\\ \mathrm{CH_3}\end{array}\right\}\mathrm{O}$	$\left.\begin{array}{r}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{C_2O_2}\end{array}\right\}\mathrm{N}$, $\left.\begin{array}{r}\mathrm{C_2O_2}\\ \mathrm{C_2H_5}\end{array}\right\}\mathrm{O}$	$\left.\begin{array}{r}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{C_2O_2}\end{array}\right\}\mathrm{N}$, $\left.\begin{array}{r}\mathrm{C_2O_2}\\ \mathrm{C_5H_{11}}\end{array}\right\}\mathrm{O}$
Oxaminsäure-Methyläther (Oxamethylan).	Oxaminsäure-Aethyläther (Oxamethan).	Oxaminsäure-Amyläther (Oxamylan).

entstehen bei Behandlung der entsprechenden Oxalsäureäther mit trocknem Ammoniakgas oder weingeistigem Ammoniak. — Es sind krystallisirende, schmelzbare Verbindungen, die sich aus Weingeist unverändert umkrystallisiren lassen, aber beim Kochen mit Wasser in den Alkohol und Oxaminsäure (oder saures oxalsaures Ammonium) zerfallen.

Beim Erhitzen des sauren oxalsauren Methylamins und Aethylamins bilden sich Methyloxaminsäure, $\left.\begin{array}{r}\mathrm{H}\\ \mathrm{CH_3}\\ \mathrm{C_2O_2}\end{array}\right\}\mathrm{N}$, $\left.\begin{array}{r}\mathrm{C_2O_2}\\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\mathrm{O}$, und Aethyloxaminsäure, $\left.\begin{array}{r}\mathrm{H}\\ \mathrm{C_2H_5}\\ \mathrm{C_2O_2}\end{array}\right\}\mathrm{N}$, $\left.\begin{array}{r}\mathrm{C_2O_2}\\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\mathrm{O}$. Das auf 160° erhitzte saure oxalsaure Methylamin wird in heissem Wasser gelöst, mit Kreide gesättigt und die heisse Lösung filtrirt, aus welcher sich ein Gemenge von methyloxalsaurem Calcium und Dimethyloxamid absetzt; beim Erhitzen des trocknen Gemenges sublimirt das Dimethyloxamid, während das Calciumsalz, $\mathrm{C_3H_4CaNO_3}$, unverändert bleibt. — Die Methyloxaminsäure sublimirt in Krystallen.

Succinamid, $\left.\begin{array}{r}\mathrm{C_4H_4O_2}\\ \mathrm{H_2}\\ \mathrm{H_2}\end{array}\right\}\mathrm{N_2}$. — Beim Schütteln des Bernsteinsäureäthers mit wässrigem Ammoniak setzt sich das Succinamid als weisser Niederschlag ab, der aus heissem Wasser umkrystallisirt Na-

deln liefert; es löst sich in 220 Th. kaltem, 9 Th. kochendem Wasser, und nicht in absolutem Weingeist und Aether. Bei vorsichtigem Erhitzen schmilzt es und zerfällt bei 200° in Ammoniak und

Succinimid, $\left.\begin{matrix}\text{Є}_4 H_4 \Theta_2 \\ H\end{matrix}\right\} N$; dieses wird auch bei Destillation des bernsteinsauren Ammoniums, oder wenn über Bernsteinsäureanhydrid Ammoniakgas geleitet wird, gewonnen. Es krystallisirt in schönen rhombischen Tafeln, $\text{Є}_4 H_5 N \Theta_2 + H_2 \Theta$, die das Krystallwasser schon an der Luft verlieren, sich leicht in Wasser und Alkohol, kaum in Aether lösen, bei 210° schmelzen und sublimirbar sind. — Aus der kochenden weingeistigen Lösung, die mit wenig Ammoniak und mit Silberlösung vermischt wird, setzen sich beim Erkalten schöne Säulen ab, $\left.\begin{matrix}\text{Є}_4 H_4 \Theta_2 \\ Ag\end{matrix}\right\} N$, die beim Erhitzen verpuffen. Reibt man diese Krystalle mit Salmiak zusammen, so entstehen unter Ammoniakentwickelung Chlorsilber und Succinimid. Lässt man auf 2 Molecüle desselben 1 Molecül in Aether gelöstes Succinylchlorür einwirken, so erhält man Chlorsilber und kleine glänzende, bei 83° schmelzende Prismen von Trisuccinamid, $\left.\begin{matrix}\text{Є}_4 H_4 \Theta_2 \\ \text{Є}_4 H_4 \Theta_2 \\ \text{Є}_4 H_4 \Theta_2\end{matrix}\right\} N_2$; wässriger Alkohol zersetzt letztere unter Bildung von Succinimid. Wird endlich das Silbersuccinimid mit sehr verdünntem Ammoniak gekocht und die Lösung verdunstet, so setzen sich kleine glänzende Säulen von succinaminsaurem Silber, $\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H \\ H \\ \text{Є}_4 H_4 \Theta_2\end{matrix}\right\} N \\ \left.\begin{matrix}Ag\end{matrix}\right\} \Theta\end{matrix}$, ab, die beim Erhitzen nicht verpuffen; ihre Lösung mit Salzsäure vom Silber befreit lässt beim Verdunsten Krystalle von Succinimid zurück.

Sebamid, $\left.\begin{matrix}\text{Є}_{10} H_{16} \Theta_2 \\ H_2 \\ H_2\end{matrix}\right\} N_2$. — Aus einer mit concentrirtem Ammoniak vermischten weingeistigen Lösung des Sebacylsäureäthers setzen sich nach monatelangem Stehen kleine warzige Krystalle des Sebamids ab; sie lösen sich nicht in kaltem, ziemlich in kochendem Wasser, wenig in kaltem, leicht in kochendem Alkohol, und nicht in Ammoniak. — In der Mutterlauge von der Darstellung des Sebamids ist das Ammoniumsalz der Sebaminsäure, $\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H \\ H \\ \text{Є}_{10} H_{16} \Theta_2\end{matrix}\right\} N \\ \left.\begin{matrix}H\end{matrix}\right\} \Theta\end{matrix}$, das auf Zusatz von Salzsäure die Sebaminsäure fallen lässt. Aus kochendem Wasser krystallisirt sie in Warzen, die in Alkohol und Ammoniak leicht löslich sind und deren ammoniakalische Lösung durch salpetersaures Silber und Bleizucker gefällt wird.

§. 202. Die Säuren der beiden Gruppen $C_nH_{2n}O_3$ und $C_nH_{2n-2}O_4$ sind nicht die einzigen Producte, welche bei Oxydation der Glycolalkohole sich bilden; es sind noch zwei andere Verbindungen bekannt, die freilich noch isolirt dastehen, von welchen man aber vermuthen kann, dass sie Repräsentanten zweier homologer Reihen sind. Die Oxydation des Glycolalkohols kann nach folgenden Gleichungen vor sich gehen:

$$C_2H_6O_2 + O_2 = \underset{\text{Glycolsäure.}}{C_2H_4O_3} + H_2O;$$

$$C_2H_6O_2 + O_3 = \underset{\text{Oxalsäure.}}{C_2H_2O_4} + 2\,H_2O;$$

$$C_2H_6O_2 + O_2 = \underset{\text{Glyoxal.}}{C_2H_2O_2} + 2\,H_2O;$$

$$C_2H_6O_2 + O_3 = \underset{\text{Glyoxylsäure.}}{C_2H_2O_3} + 2\,H_2O.$$

Das Glyoxal kann als Aldehyd der Oxalsäure betrachtet werden und die Glyoxylsäure als eine zwischen beiden stehende Verbindung:

$$\underset{\text{Glyoxal.}}{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\\\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\end{matrix}\quad C_2O_2\begin{matrix}\left.H\right\}\\\left.H\right\}\end{matrix}};\qquad \underset{\text{Glyoxylsäure.}}{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\\\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix},\quad C_2O_2\begin{matrix}\left.H\right\}\\\left.H\right\}O\end{matrix}};\qquad \underset{\text{Oxalsäure.}}{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\\\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix},\quad C_2O_2\begin{matrix}\left.H\right\}O\\\left.H\right\}O\end{matrix}}.$$

In der That entsteht aus dem Glyoxal Glyoxylsäure oder Oxalsäure, je nachdem man schwächere oder stärkere Oxydationsmittel auf dasselbe einwirken lässt.

Da noch keine homologen Verbindungen der Glyoxylsäure und des Glyoxals bekannt sind, so sollen die Zersetzungen bei diesen Verbindungen selbst durchgenommen werden.

§. 203. **Glyoxylsäure**, $\left.\begin{matrix}H\\C_2O_2\\H\end{matrix}\right\}O$. — In einen hohen Cylinder, der an einem 20° bis 22° warmen Orte steht, lässt man 220 Gr. 80proc. Weingeist, darunter mit einem Trichterrohre 100 Gr. Wasser und unter dieses 200 Gr. rothe rauchende Salpetersäure fliessen, mit der Vorsicht, dass die Flüssigkeiten sich nicht vermischen. Es tritt in einigen Tagen allmälige Vermischung der drei Flüssigkeiten und Gasentwickelung ein, und nach 6 bis 8 Tagen ist eine homogene Flüssigkeit entstanden, die in Portionen von 20 bis 30 Gr. im Wasserbade zum Syrup verdunstet wird: der aus Oxalsäure, Glycolsäure, Glyoxylsäure und Glyoxal bestehende Rückstand wird in wenig Wasser gelöst, mit Kreide neutralisirt und mit dem gleichen Volumen Alkohol vermischt. Der auf einem Leinwandfilter gesammelte Niederschlag wird ausgepresst, mit heissem Wasser ausgezogen, worin oxalsaures und kohlensaures Calcium ungelöst bleiben, während aus der Lösung zuerst glyoxylsaures Calcium, dann eine Doppelverbindung von glyoxylsaurem und glycolsaurem Calcium herauskrystallisiren und in der Mutterlauge glycolsaures Calcium bleibt. (Dieses gewinnt man aus der Mutterlauge durch Kochen desselben mit Kalkhydrat, Fällen des überschüssigen Kalks mit Kohlensäure und Verdunsten des Filtrats.) Das durch Umkrystallisiren gereinigte glyoxylsaure Calcium wird mit der genau hinreichenden Menge Oxalsäure zerlegt und das Filtrat von dem oxalsauren Calcium im Vacuum verdunstet. (Debus, Ann. 100, 1.)

Bei dieser Darstellung der Glyoxylsäure aus Weingeist entsteht wahrscheinlich zuerst Glycolalkohol, der dann durch Oxydation in Glyoxylsäure übergeht. Wird reiner Glycolalkohol auf gleiche Weise mit Salpetersäure behandelt, so entsteht ein Gemenge von Glycolsäure, Glyoxylsäure und Oxalsäure. (Debus, Ann. 110, 316.)

Die Glyoxylsäure bleibt beim Verdunsten ihrer Lösung im Vacuum als zäher, schwach gelblich gefärbter Syrup, der sich in Wasser leicht löst und beim Erhitzen der wässrigen Lösung auf 100° unverändert mit den Wasserdämpfen übergeht; beim Erhitzen im Proberöhrchen geräth sie ins Kochen, stösst stark saure Dämpfe aus und lässt nur wenig Kohle.

Das glyoxylsaure Ammonium, $Є_2H(NH_4)Θ_3$, ist das einzige Salz, welches ohne Krystallwasser bekannt ist; es krystallisirt in kleinen, zu Krusten vereinigten Prismen und färbt sich beim Kochen seiner Lösung gelb. Glyoxylsaures Calcium, $Є_2HCaΘ_3 + H_2Θ$, krystallisirt in harten Prismen, die bei 8° sich in 177 Th. Wasser lösen, 170° ohne Gewichtsveränderung ertragen können, bei 180° aber Wasser und Kohlensäure entwickeln; in der Lösung bringen Bleizucker und Kalkwasser Niederschläge hervor, die sich in Essigsäure lösen. — Glyoxylsaures Silber, $Є_2HAgΘ_3 + H_2Θ$, fällt beim Vermischen concentrirter Lösungen von salpetersaurem Silber und glyoxylsaurem Ammonium als weisses Krystallpulver, das sich beim Kochen mit Wasser schwärzt.

Die Glyoxylsäure und ihre Salze zersetzen sich beim Stehen oder Kochen mit starken Basen in Oxalsäure und Glycolsäure:

$$2Є_2H_2Θ_3 + H_2Θ = \underset{\text{Oxalsäure.}}{Є_2H_2Θ_4} + \underset{\text{Glycolsäure.}}{Є_2H_4Θ_3}.$$

Wird z. B. glyoxylsaures Calcium mit Kalkwasser vermischt, so entsteht ein in Essigsäure löslicher Niederschlag; kocht man die Flüssigkeit, so wird der Niederschlag in Essigsäure unlöslich und besteht dann aus oxalsaurem Calcium.

§. 204. Glyoxal, $Є_2H_2Θ_2$. — Die bei Behandlung des Weingeistes mit Salpetersäure entstehende Flüssigkeit, aus welcher mit Weingeist die Calciumsalze gefällt sind (vergl. vorigen Paragraph), wird im Wasserbade verdunstet, mit absolutem Alkohol behandelt, um das noch vorhandene glycolsaure Calcium zu entfernen, und nochmals verdunstet, worauf ein Syrup bleibt, der sich auf dem Platinblech vollständig verflüchtigt. Dieser enthält das Glyoxal. (Debus, Ann. 100, 5.) Man schüttelt mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium, löst die sich abscheidende Verbindung von glyoxalschwefligsaurem Natrium in Wasser, setzt Chlorbarium hinzu und zerlegt die nach mehreren Tagen auskrystallisirende, aus glyoxal-schwefligsaurem Barium bestehende Verbindung mit Schwefelsäure; die vom schwefelsauren Barium filtrirte Flüssigkeit wird im Wasserbade verdunstet. (Debus, Ann. 102, 20.)

Das Glyoxal ist eine feste, amorphe, durchsichtige, schwach gelblich gefärbte Masse, die zerfliesslich ist und sich auch in Weingeist und Aether leicht löst. Bleizucker bewirkt einen geringen Niederschlag, der auf Zusatz von Ammoniak sehr stark wird. Silberlösung und Ammoniak mit Glyoxal vermischt bilden einen schönen Silberspiegel.

Glyoxal-schwefligsaures Natrium, $2(Є_2H_2Θ_2, 2SNaHΘ_3) + H_2Θ$, besteht aus weissen, harten Krystallen, die leicht in Wasser, nicht in Alkohol löslich sind; auf Zusatz von kohlensaurem Natrium zur Lösung färbt diese sich

braun und lässt einen dunkeln Niederschlag fallen. Die Ammoniumverbindung $2(C_2(NH_4)_2O_2, 2SO_2) + H_2O$ schiesst in glänzenden, prismatischen Krystallen an, die in Wasser leicht löslich sind. Die Bariumverbindung $2(C_2H_2O_2), 4(SBaHO_3) + 5H_2O$ setzt sich in harten, in kaltem Wasser schwer löslichen Krystallkrusten ab, wenn die mit Chlorbarium vermischte Lösung des glyoxal-schwefligsauren Natriums stehen gelassen wird.

Mit sehr verdünnter Salpetersäure verdunstet geht das Glyoxal in Glyoxylsäure, mit concentrirter in Oxalsäure über. Kaustische Alkalien verwandeln das Glyoxal schon in der Kälte in Glycolsäure:

$$C_2H_2O_2 + H_2O = \underset{\text{Glycolsäure.}}{C_2H_4O_3}.$$

Durch Einwirkung des Ammoniaks bilden sich aus dem Glyoxal zwei Basen: Glycosin, $C_6H_6N_4$, und Glyoxalin, $C_3H_4N_2$. (Debus, Ann. 107, 199.) — Eine syrupdicke, auf 60° bis 70° erwärmte Lösung von Glyoxal vermischt man mit dem dreifachen Volumen warmer concentrirter Ammoniakflüssigkeit, worauf unter schwachem Aufbrausen sich Krystalle von Glycosin absetzen; die Mutterlauge dampft man zur Syrupsconsistenz ab und vermischt mit dem doppelten Volumen lauwarmer gesättigter Oxalsäurelösung, welche die Abscheidung schöner Krystalle von oxalsaurem Glyoxalin bewirkt.

Das Glycosin, $\left.\begin{matrix} C_2''''H_2 \\ C_2''''H_2 \\ C_2''''H_2 \end{matrix}\right\} N_4$, bildet sich aus dem Glyoxal nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Glyoxal.}}{3\,C_2H_2O_2} + 4NH_3 = \underset{\text{Glycosin.}}{C_6H_6N_4} + 6H_2O.$$

Es wird zur Reinigung in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt und mit Ammoniak das Glycosin in kleinen farblosen Krystallen gefällt; zwischen zwei Uhrgläsern sublimirt es in langen Nadeln, in kaltem Wasser ist es nicht, in kochendem kaum löslich. Das salzsaure Glycosin krystallisirt in langen, leicht löslichen Nadeln; Platinchlorid bringt in der Lösung einen gelben krystallinischen Niederschlag hervor, $C_6H_6N_4, 2(HCl, PtCl_2)$, der durch Wasser zersetzt wird.

Das Glyoxalin, $C_3H_4N_2$, dessen Bildung nach der Gleichung

$$\underset{\text{Glyoxal.}}{2\,C_2H_2O_2} + 2NH_3 = \underset{\text{Glyoxalin.}}{C_3H_4N_2} + \underset{\text{Ameisensäure.}}{CH_2O_2} + 2H_2O$$

— (Ameisensäure entweicht beim Verdunsten der Mutterlauge des oxalsauren Glyoxalins) — erfolgt, wird aus der mit Thierkohle entfärbten oxalsauren Verbindung durch Digestion mit Kreide und Verdunsten des Filtrats in concentrisch vereinigten Krystallen gewonnen. Sie zerfliessen an der Luft, schmelzen leicht, riechen schwach nach Fischen und verflüchtigen sich in höherer Temperatur in weissen Dämpfen; die Lösung reagirt alkalisch und fällt Eisenchlorid, Kupferchlorid und salpetersaures Silber. — Saures oxalsaures Glyoxalin, $C_3H_4N_2, C_2H_2O_4$, bildet farblose Prismen, die in heissem Wasser weit leichter löslich sind, als in kaltem. Die salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag, $C_3H_4N_2, HCl, PtCl_2$, der aus der Lösung in warmem Wasser in orangerothen Prismen anschiesst.

Gruppe der Allylalkohole $\left.\begin{matrix}\text{€}_n H_{2n-1}\\ H\end{matrix}\right\} \Theta$.

§. 205. Die Chlorüre, Bromüre und Jodüre dieser einsäurigen Alkohole entstehen aus den Chlorüren, Bromüren und Jodüren der zweisäurigen Glycolalkohole bei Behandlung mit weingeistigem Kali (§. 151) und dienen als Ausgangspunkt zur Darstellung der übrigen Verbindungen. Aber nur auf einen einzigen, den Allylalkohol, $\left.\begin{matrix}\text{€}_3 H_5\\ H\end{matrix}\right\} \Theta$, ist die Untersuchung bis jetzt ausgedehnt; einige seiner Verbindungen finden sich fertig gebildet in der Natur, sie sind das Senföl und Knoblauchöl.

Der Allylalkohol zeigt in seinen Verbindungsverhältnissen die grösste Aehnlichkeit mit dem Aethylalkohol; dieselben Methoden, die zur Darstellung der Aether, zusammengesetzten Aether, Aminbasen u. s. w. bei diesem dienen, kommen auch bei jenem in Anwendung. — Sie riechen alle wie die entsprechenden Aethylverbindungen, aber zugleich etwas senfartig.

Durch Oxydation entsteht aus dem Allylalkohol ein Aldehyd und eine Säure:

$$\underset{\text{Allylalkohol.}}{\text{€}_3 H_6 \Theta} + \Theta = \underset{\text{Acrolein.}}{\text{€}_3 H_4 \Theta} + H_2 \Theta,$$

$$\text{€}_3 H_6 \Theta + \Theta_2 = \underset{\text{Acrylsäure.}}{\text{€}_3 H_4 \Theta_2} + H_2 \Theta;$$

die einbasischen Säuren, deren allgemeine Formel $\text{€}_n H_{2n-2} \Theta_2$ ist (Acrylsäure, Brenzterebinsäure, Angelicasäure u. s. w.), stehen also zu den Allylalkoholen in demselben Verhältniss, wie die fetten Säuren (Ameisensäure, Essigsäure u. s. w.) zu den mit dem Weingeist homologen Alkoholen. Aus den Cyanverbindungen scheinen sich die Säuren nicht durch Kochen mit Alkalien hervorbringen zu lassen, wenigstens zerfällt das Cyanallyl bei dieser Behandlung in Ameisensäure und ein braunes Harz. (Liecke, Ann. 112, 316.)

Die im Pflanzenreich vorkommenden Allylverbindungen wurden schon 1844 untersucht, das Knoblauchöl von Wertheim (Ann. 51, 289; 55, 297), das Senföl von Will (Ann. 52, 1); das Allyljodür stellten Berthelot und Luca 1854 (Ann. 92, 306) durch Destillation des Glycerins mit Jodphosphor dar und veröffentlichten 1856 (Ann. 100, 359) ausführlichere Untersuchungen über die Allylverbindungen; zu derselben Zeit beschäftigte sich Zinin (Ann. 95, 128; 96, 361) mit diesem Gegenstande, und eine ausführliche Bearbeitung desselben wurde von Cahours und Hofmann (Ann. 102, 285) ausgeführt.

§. 206. Allylalkohol, $\left.\begin{matrix}\text{€}_3 H_5\\ H\end{matrix}\right\} \Theta$. — In Oxalsäure-Allyläther wird trocknes Ammoniakgas geleitet und der Allylalkohol vom ausgeschiedenen Oxamid im Chlorcalciumbade abdestillirt:

$$\underset{\text{Oxalsäure-Allyläther.}}{\left.\begin{matrix}\text{€}_2 \Theta_2\\ (\text{€}_3 H_5)_2\end{matrix}\right\} \Theta_2} + 2 NH_3 = 2 \underset{\text{Allylalkohol.}}{\left.\begin{matrix}\text{€}_3 H_5\\ H\end{matrix}\right\} \Theta} + \underset{\text{Oxamid.}}{\text{€}_2 H_4 N_2 \Theta_2}.$$

Der Allylalkohol ist eine farblose, eigenthümlich stechend, entfernt nach Weingeist und Senföl riechende, und zugleich geistig und brennend schmeckende Flüssigkeit, die bei 103° (93°?) siedet, mit stärker leuchtender Flamme als der Weingeist brennt und sich mit Wasser, Weingeist und Aether in allen Verhältnissen mischt.

Bei Behandlung mit Platinschwarz oder chromsaurem Kalium und Schwefelsäure wird er mit grosser Heftigkeit zu Acrolein und Acrylsäure oxydirt. Mit Chlor-, Brom- und Jodphosphor bildet er mit grösster Leichtigkeit Allylchlorür, -bromür und -jodür, die identisch mit Chlor-, Brom- und Jodpropylen sind. — Wasserfreie Phosphorsäure entwickelt in gelinder Wärme ein mit hell leuchtender Flamme brennendes Gas ($\text{Ɛ}_3\text{H}_4$?).

Kalium und Natrium bilden unter Wasserstoffentwickelung mit dem Allylalkohol eine gelatinöse Masse, $\left.\begin{matrix}\text{Ɛ}_3\text{H}_5\\ \text{K}\end{matrix}\right\}\Theta$, die mit den Alkoholjodüren sich zu Jodkalium und Aethern umsetzt. — Mit Allyljodür entsteht der Allyläther, $\left.\begin{matrix}\text{Ɛ}_3\text{H}_5\\ \text{Ɛ}_3\text{H}_5\end{matrix}\right\}\Theta$, eine bei 82° siedende, leicht bewegliche Flüssigkeit, die leichter als Wasser ist und sich nicht darin löst; dieselbe Verbindung bildet sich aus Jodallyl und Quecksilberoxyd oder Silberoxyd. — Mit Jodäthyl erhält man aus dem Natriumallylat Aethyl-Allyläther, $\left.\begin{matrix}\text{Ɛ}_3\text{H}_5\\ \text{Ɛ}_2\text{H}_5\end{matrix}\right\}\Theta$, der bei 64° siedet.

Die zusammengesetzten Aether des Allylalkohols gewinnt man durch Einwirkung des Allyljodürs auf die Silbersalze der Säuren. — Essigsäure-Allyläther, $\left.\begin{matrix}\text{Ɛ}_2\text{H}_3\Theta\\ \text{Ɛ}_3\text{H}_5\end{matrix}\right\}\Theta$, ist eine stechend aromatisch riechende Flüssigkeit, leichter als Wasser und bei 98° bis 100° (105°) siedend. — Buttersäure-Allyläther, $\left.\begin{matrix}\text{Ɛ}_4\text{H}_7\Theta\\ \text{Ɛ}_3\text{H}_5\end{matrix}\right\}\Theta$, ist ölig, leichter als Wasser und siedet bei etwa 140°. — Valeriansäure-Allyläther, $\left.\begin{matrix}\text{Ɛ}_5\text{H}_9\Theta\\ \text{Ɛ}_3\text{H}_5\end{matrix}\right\}\Theta$, bei 162° siedende Flüssigkeit, leichter als Wasser. — Cyansäure-Allyläther, $\left.\begin{matrix}\text{Ɛ}\text{N}\\ \text{Ɛ}_3\text{H}_5\end{matrix}\right\}\Theta$. Er siedet bei 82°, riecht stechend und reizt stark zu Thränen, liefert beim Erwärmen mit Wasser Diallylharnstoff (Sinapolin), mit Ammoniak Allylharnstoff, mit Aethylamin Aethylallylharnstoff, und zerlegt sich beim Kochen mit Kalilauge in Diallylharnstoff und Allylamin. — Benzoesäure-Allyläther, $\left.\begin{matrix}\text{Ɛ}_7\text{H}_5\Theta\\ \text{Ɛ}_3\text{H}_5\end{matrix}\right\}\Theta$. Bernsteingelbe, bei 228° siedende Flüssigkeit, die schwerer als Wasser ist.

Die Allylschwefelsäure, $\left.\begin{matrix}\text{S}\Theta_2\\ (\text{Ɛ}_3\text{H}_5)\text{H}\end{matrix}\right\}\Theta_2$, entsteht beim langsamen Vermischen gleicher Volumen concentrirter Schwefelsäure und Allylalkohol; nach dem Verdünnen mit Wasser und der Neutralisation mit kohlensaurem Barium erhält man beim Verdampfen glänzende Kry-

stalle von allylschwefelsaurem Barium, $Є_3H_5BaSӨ_4$. — Oxalsäure-Allyläther, $\left.\begin{matrix}Є_2Ө_2\\(Є_3H_5)_2\end{matrix}\right\}Ө_2$. Bei 206⁰ bis 207⁰ siedende, ölige Flüssigkeit, die bei 15⁰,5 das spec. Gew. 1,055 besitzt; Wasser zersetzt sie langsam, Kali augenblicklich, Kalium entwickelt Kohlenoxyd und bei der Destillation geht Kohlensäure-Allyläther über. Mit trocknem Ammoniak bildet sie Oxamid und Allylalkohol, mit weingeistigem Ammoniak Allyloxamethan, $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\\Є_2Ө_2\end{matrix}\right\}N\\\left.\begin{matrix}Є_2Ө_2\\Є_3H_5\end{matrix}\right\}Ө\end{matrix}\right.$, das in prächtigen Krystallen anschiesst. (Cahours und Hofmann l. c.)

§. 207. Allylmercaptan, $\left.\begin{matrix}Є_3H_5\\H\end{matrix}\right\}S$. — Es entsteht aus weingeistigem Kaliumsulfhydrat und Allyljodür, und ist eine bei 90⁰ siedende, stark (dem Mercaptan ähnlich) riechende Flüssigkeit, die mit Quecksilberoxyd unter starker Wärmeentwickelung eine aus heissem Weingeist in Schuppen anschiessende Verbindung liefert und von Salpetersäure mit Heftigkeit zu Sulfallylsäure (allylschweflige Säure), $\left.\begin{matrix}Є_3H_5\\SӨ\end{matrix}\right\}Ө\ \left.\begin{matrix}SӨ\\H\end{matrix}\right\}Ө$, oxydirt wird; die Bariumverbindung dieser Säure krystallisirt in glänzenden Nadeln. (Cahours und Hofmann l. c.)

Schwefelallyl, Knoblauchöl, $\left.\begin{matrix}Є_3H_5\\Є_3H_5\end{matrix}\right\}S$. — Es bildet sich aus Allyljodür und weingeistigem Schwefelkalium, und ist nach der Rectification ein farbloses, bei 140⁰ siedendes Oel, das stark nach Knoblauch riecht. (Cahours und Hofmann l. c.) — Aus dem flüchtigen Oel des Knoblauchs wird es durch Destillation über etwas Kalium gewonnen und besitzt mit dem künstlich dargestellten gleiche Eigenschaften. Es kann ferner aus dem Senföl durch Erhitzen mit Schwefelkalium oder Kalium dargestellt werden. Von Salpetersäure wird es mit Heftigkeit oxydirt, in concentrirter Schwefelsäure löst es sich in der Kälte und wird durch Wasser wieder abgeschieden, Salzsäuregas absorbirt es in grosser Menge. — Beim Vermischen mit einer Lösung von salpetersaurem Silber scheiden sich nach einiger Zeit Schwefelsilber und Krystalle der Verbindung $Є_6H_{10}Ө, 2NAgӨ_3$ ab, die sich leicht in Wasser, schwer in kaltem Weingeist lösen. In einer ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Silber bringt das Schwefelallyl anfangs einen weissen Niederschlag hervor, der sich bald in Schwefelsilber verwandelt; in der Flüssigkeit ist dann Allyloxyd enthalten.

Das Allyloxyd, $Є_6H_{10}Ө$, dessen Identität mit dem Allyläther noch nicht bewiesen ist, scheint in geringer Menge im rohen Knoblauchöl vorzukommen und entsteht aus Schwefelallyl durch Einwirkung des salpetersauren Silbers und aus dem Senföl durch Erhitzen mit Natronkalk. Man löst die oben erwähnten Krystalle $Є_6H_{10}Ө, 2NAgӨ_3$

in Ammoniak und rectificirt das sich abscheidende Allyloxyd. Es ist ein farbloses, eigenthümlich riechendes, an der Luft sich rasch oxydirendes Oel. Beim Erhitzen mit Kalium wird es zersetzt. (Wertheim l. c.)

Das Schwefelallyl findet sich in dem flüchtigen Oele der Wurzel von Allium sativum, den Blättern von Alliaria officinalis, deren Wurzel Sulfocyanallyl enthält; beide finden sich im Samen und Kraut von Thlapsi arvense, Iberis amara, im Samen von Capsella Bursa Pastoris, Raphanus raphanistrum und Sisymbrium Nasturtium. — Dieselben oder ähnliche Verbindungen kommen in den Oelen von Cochlearia armoracia und draba, Lepidium ruderale, sativum und campestre, Brassica napus und Cheiranthus annuus und im flüchtigen Oele der Asa foetida vor.

Sulfocyansäure-Allyläther, Senföl, $\left.\begin{matrix}CN\\C_3H_5\end{matrix}\right\}S$. — Jodpropylen wird mit weingeistiger Sulfocyankaliumlösung destillirt, das Uebergehende mit Wasser vermischt und das ausgeschiedene Sulfocyanallyl rectificirt. (Zinin, Berthelot und Luca l. c.) — Schwarzer Senfsamen wird gestossen, mit Wasser übergossen stehen gelassen und dann der Destillation unterworfen; das übergehende rohe Senföl wird nach dem Entwässern mit Chlorcalcium rectificirt.

Es ist eine farblose, scharf schmeckende, auf der Haut Blasen ziehende und die Augen zu Thränen reizende Flüssigkeit, die bei 148° siedet und bei 15° das spec. Gew. 1,010 besitzt. Sie löst sich kaum in Wasser, in Weingeist und Aether dagegen in jedem Verhältniss, wird von Chlor und Brom verharzt, von Salpetersäure in Schwefelsäure, Oxalsäure und andere Producte, von Chromsäure in Essigsäure und etwas Propionsäure verwandelt.

Wässrige Alkalien und Bleioxyd setzen sich mit dem Sulfocyanallyl in Schwefelmetalle, kohlensaure Salze und Diallylharnstoff um:

$$\underset{\text{Sulfocyanallyl.}}{2\,C_4H_5NS} + 3\,Pb_2O + H_2O = \underset{\text{Diallylharnstoff.}}{C_7H_{12}N_2O} + CPb_2O_3 + 2\,Pb_2S.$$

Mit weingeistigem Kali entstehen unter starker Wärmeentwickelung Kohlensäure, Sulfosinapinsäure und ein noch nicht hinlänglich gekanntes Oel. Die Salze der Sulfosinapinsäure bilden sich auch beim Zusammenbringen des Sulfocyanallyls mit den weingeistigen Lösungen der Schwefelwasserstoff-Schwefelmetalle. — Beim Erhitzen mit Natronkalk auf 120° entsteht Allyloxyd, mit Schwefelkalium bei derselben Temperatur Schwefelallyl. — Mit Ammoniak vereinigt sich das Sulfocyanallyl zu Thiosinnamin (Sulfallylharnstoff):

$$C_4H_5NS + NH_3 = \underset{\text{Thiosinnamin.}}{C_4H_8N_2S}.$$

Im schwarzen Senfsamen ist das Senföl noch nicht fertig gebildet enthalten, sondern entsteht durch Einwirkung eines Ferments (Myrosin) auf einen andern Stoff (Myronsäure). — Das Ferment, Myrosin, welches auch im weissen Senfsamen vorkommt, kann man durch Ausziehen dieses Samens mit kaltem Wasser, Verdunsten des Auszugs unter 40° und Fällen mit Alkohol in weissen Flocken gewinnen. — Die Myronsäure ist nur im schwarzen Senfsamen enthalten: Der ausgepresste und mit Alkohol ausgekochte Samen wird mit warmem Wasser extrahirt, die wässrige und eingedampfte Lösung mit Weingeist vermischt und die vom schleimigen Niederschlag befreite Flüssigkeit zur Krystallisation verdunstet; es schiessen Krystalle des myronsauren Kaliums an, das mit Weinsäure und Weingeist zersetzt wird; die weingeistige Lösung liefert beim Verdunsten

syrupartige Myronsäure. (Bussy, Ann. 34, 223.) Beide Verbindungen, Myrosin und Myronsäure, bedürfen einer neuen Untersuchung.

Die Sulfosinapinsäure, $C_4H_7NS_2$, ist noch nicht isolirt worden. Ihre Salze bekommt man am leichtesten durch Zusammenbringen des Senföls mit weingeistigen Lösungen der Schwefelwasserstoff-Schwefelmetalle oder Schwefelmetalle. — Weingeistiges Kaliumsulfhydrat mit Senföl vermischt, bis der Geruch des letztern verschwunden ist, liefert bei langsamem Verdunsten grosse Krystalle, $C_4H_6KNS_2$:

$$\underset{\text{Senföl.}}{C_4H_5NS} + KHS = \underset{\text{Sulfosinapinsaures Kalium.}}{C_4H_6KNS_2}.$$

Dieses Kaliumsalz wird an der Luft gelb und undurchsichtig, entwickelt beim Erhitzen Senföl und beim Vermischen seiner erwärmten wässrigen Lösung mit salpetersaurem Silber ebenfalls Senföl unter Fällung von Schwefelsilber.

Das Senföl liefert mit einer weingeistigen Lösung von Einfach-Schwefelkalium beim Verdunsten ein weisses körniges Salz, $C_4H_5K_2NS$. (Will, Ann. 92, 59.)

Die Sulfosinapinsäure hat die Zusammensetzung der Allylsulfocarbaminsäure: $\left.\begin{matrix}NH(CS)(C_3H_5)\\H\end{matrix}\right\} S$, viel wahrscheinlicher sind aber die Salze als Verbindungen des Senföls mit Schwefelmetallen oder Schwefelwasserstoff-Schwefelmetallen anzusehen, z. B. $\left.\begin{matrix}CN\\C_3H_5\end{matrix}\right\} S, K_2S$ und $\left.\begin{matrix}CN\\C_3H_5\end{matrix}\right\} S + KHS$.

§. 208. Thiosinnamin, Allylsulfocarbamid, $\left.\begin{matrix}CS\\(C_3H_5)H\\H_2\end{matrix}\right\} N_2$. — Es wurde von Dumas und Pelouze 1834 entdeckt. Das mit überschüssigem wässrigem Ammoniak vermischte Senföl verwandelt sich beim Stehen vollständig in eine Krystallmasse von Thiosinnamin, die man durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle reinigt. — Weisse rhombische Säulen, ohne Geruch und bitter schmeckend, die bei 74° schmelzen, in höherer Temperatur stechend riechende Dämpfe entwickeln und Kohle hinterlassen, und in Wasser, Weingeist und Aether löslich sind. — Das Thiosinnamin liefert bei Destillation mit verdünnter Schwefelsäure Sulfocyansäure, entwickelt beim Kochen mit den Alkalien langsam Ammoniak und zersetzt sich mit Quecksilberoxyd und Bleioxyd unter Wärmeentwickelung in Schwefelmetall, Wasser und Sinnamin:

$$\underset{\text{Thiosinnamin.}}{C_4H_8N_2S} + Hg_2O = \underset{\text{Sinnamin.}}{C_4H_6N_2} + Hg_2S + H_2O.$$

Das Thiosinnamin absorbirt trocknes Salzsäuregas und die Verbindung stösst an feuchter Luft saure Dämpfe aus; mit anderen Säuren haben keine Verbindungen dargestellt werden können. — Sublimat erzeugt in der salzsauren Lösung des Thiosinnamins einen weissen käsigen Niederschlag, $C_4H_8N_2S, 4HgCl$; salpetersaures Silber bringt in der concentrirten wässrigen Lösung einen krystallinischen Niederschlag hervor, $C_4H_8N_2S, NAgO_3$, der von kochendem Wasser in Schwefelsilber und ein anderes Product verwandelt wird.

Aethylamin vereinigt sich mit dem Senföl zu einem nicht krystallisirenden Syrup von Aethyl-Thiosinnamin, $Ȼ_6 H_{12} N_2 Ꞩ$, das nach dem Behandeln mit Salzsäuregas und Lösen in absolutem Weingeist mit Platinchlorid grosse Nadeln, $Ȼ_6 H_{12} N_2 Ꞩ, HCl, PtCl_2$, liefert. (Hinterberger, Ann. 83, 346.) Jodwasserstoffsaures Aethyl-Thiosinnamin, $Ȼ_6 H_{12} N_2 Ꞩ, HJ$, schiesst in federförmigen Krystallen aus einer mit Jodäthyl erhitzten weingeistigen Lösung des Thiosinnamins an. (Weltzien, Ann. 94, 103.)

Sinnamin, $Ȼ_4 H_6 N_2$ $\left(\text{Allylcyanamid, } \left.\begin{array}{r} ȻN \\ Ȼ_3H_5 \\ H \end{array}\right\} N?\right)$. — Thiosinnamin wird mit feuchtem Bleioxydhydrat angerieben und im Wasserbade erwärmt, bis eine Probe der filtrirten Flüssigkeit Bleioxydhydrat nicht mehr schwärzt, darauf die Masse mit Wasser und Weingeist ausgezogen und der Auszug im Wasserbade zum Syrup verdunstet; bei Monate langem Stehen verwandelt er sich in Krystalle. — Farblose Krystalle, die bei 100⁰ schmelzen und 9,5 Proc. Krystallwasser verlieren $(2 Ȼ_4 H_6 N_2, H_2 Ɵ)$, sich in Wasser, Weingeist und Aether lösen, nicht riechen, sehr bitter schmecken und alkalisch reagiren. Zwischen 160⁰ und 200⁰ entwickelt das Sinnamin Ammoniak (oder eine Aminbase) und hinterlässt ein in Wasser kaum lösliches Harz, das basische Eigenschaften zu besitzen scheint; dieselbe Umsetzung scheint beim Kochen mit Salzsäure einzutreten. — Die Salze des Sinnamins, mit Ausnahme des oxalsauren, krystallisiren nicht. Salzsäuregas wird von Sinnamin absorbirt; bei gelindem Erwärmen entwickelt die Verbindung Dämpfe von Salmiak und ihre Lösung giebt mit Platinchlorid einen gelben flockigen Niederschlag, $Ȼ_4 H_6 N_2 (HCl, PtCl_2)$. (Will l. c.)

Aethyl-Sinnamin, $Ȼ_6 H_{10} N_2$, wird aus Aethyl-Thiosinnamin und Bleioxydhydrat dargestellt und ist ein nach längerem Stehen krystallinisch werdender Syrup; es löst sich in Alkohol und Aether, aber nicht in Wasser.

Allylharnstoff, $\left.\begin{array}{r} ȻƟ \\ (Ȼ_3 H_5) H \\ H_2 \end{array}\right\} N_2$, aus Cyansäure-Allyläther und Ammoniak dargestellt, krystallisirt leicht aus Wasser und Weingeist. (Cahours und Hofmann.)

Aethylallylharnstoff, $\left.\begin{array}{r} ȻƟ \\ (Ȼ_3 H_5)(Ȼ_2 H_5) \\ H_2 \end{array}\right\} N_2$, besteht aus schönen Prismen, die sich aus Aethylamin und Cyansäure-Allyläther bilden. (Cahours und Hofmann.)

Diallylharnstoff, Sinapolin, $\left.\begin{array}{r} ȻƟ \\ (Ȼ_3 H_5)_2 \\ H_2 \end{array}\right\} N_2$. — Man erwärmt Cyansäure-Allyläther mit Wasser:

$$\underset{\text{Cyansäure-Allyläther.}}{2 Ȼ_4 H_5 N Ɵ} + H_2 Ɵ = \underset{\text{Diallylharnstoff.}}{Ȼ_7 H_{12} N_2 Ɵ} + Ȼ Ɵ_2;$$

oder erwärmt Senföl mit Bleioxydhydrat im Wasserbade. — Aus heisser wässriger Lösung krystallisirt der Diallylharnstoff in glänzenden Blättchen, die in Alkohol und Aether löslich sind, schmilzt bei 100⁰ und verflüchtigt sich in höherer Temperatur theilweise unzersetzt. Mit trockner Salzsäure entsteht eine Verbindung, $\text{Є}_7 H_{12} N_2 \Theta, HCl$, die an der feuchten Luft Salzsäuredämpfe ausstösst. (Will, Cahours und Hofmann.)

§. 209. Allylamine. — Man erhitzt zu ihrer Darstellung entweder Cyansäure-Allyläther mit Kali, oder lässt bei gewöhnlicher Temperatur wässriges Ammoniak auf Allyljodür einwirken. In beiden Fällen bekommt man Gemenge mehrerer Basen. — Wird das aus Cyansäure-Allyläther mit Kali erhaltene Destillationsproduct nach dem Sättigen mit Salzsäure mit Platinchlorid vermischt, so entsteht erst ein gelber Niederschlag und das Filtrat liefert beim Abdampfen orangerothe Krystallnadeln von Allylamin-Platinchlorid, $\text{Є}_3 H_7 N, HCl, PtCl_2$. — Das Allylamin, $\left.\begin{matrix}\text{Є}_3 H_5 \\ H \\ H\end{matrix}\right\} N$, gewinnt man ebenfalls, wenn das aus Allyljodür und Ammoniak entstandene Product mit Kali destillirt wird; es geht dann zuletzt in Oeltröpfchen über. Mit Jodallyl stehen gelassen verwandelt es sich in Krystalle von jodwasserstoffsaurem Diallylamin. — Das Triallylamin, $\left.\begin{matrix}\text{Є}_3 H_5 \\ \text{Є}_3 H_5 \\ \text{Є}_3 H_5\end{matrix}\right\} N$, ist ein basisches Oel, das bei der Destillation des Tetraallylammoniumoxydhydrats auftritt und ein blassgelbes Platinsalz, $\text{Є}_9 H_{15} N, HCl, PtCl_2$, bildet.

Das Tetraallylammoniumoxydhydrat, $(\text{Є}_3 H_5)_4 NH\Theta$, ist eine stark alkalische Flüssigkeit, die aus dem Jodür mit Silberoxyd abgeschieden wird; das Platinsalz ist blassgelb und $\text{Є}_{12} H_{20} NCl, PtCl_2$ zusammengesetzt. Das Jodür, $\text{Є}_{12} H_{20} NJ$, ist das Hauptproduct bei Einwirkung des Ammoniaks auf Allyljodür; versetzt man diese Flüssigkeit mit concentrirter Kalilauge, so scheidet sich eine bald erstarrende Oelschicht aus; diese Krystalle sind das Jodür, welches man aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. (Cahours und Hofmann l. c.)

§. 210. Eine merkwürdige Basis, die ihrer Zusammensetzung nach dem Allylamin homolog sein könnte, ihren Eigenschaften nach es aber keineswegs ist, wurde von Natanson aus Elaylchlorür und Ammoniak dargestellt. (§. 151.) (Ann. 92, 48; 98, 291.) — Beim Erhitzen von 1 Th. Elaylchlorür mit 5 Th. concentrirtem wässrigem Ammoniak auf 150⁰ ist nach einigen Stunden eine gelbe, homogene Flüssigkeit entstanden, die beim Abdampfen Salmiak abscheidet und zuletzt eine gelbe, gummiartige Masse von Acetylammoniumchlorür, $(\text{Є}_2 H_3) H_3 NCl$, hinterlässt. Dieses Salz wird zur Abscheidung des Oxydhydrats mit Silberoxyd behandelt, die vom Chlorsilber filtrirte Flüssigkeit vom gelösten Silberoxyd und Chlorsilber mit Schwefelwasserstoff befreit und verdunstet; oder man verdampft die Lösung des Chlorürs mit einem Ueber-

schuss von Barythydrat zur Trockne, zieht aus dem Rückstand mit absolutem Alkohol das Oxydhydrat und verdunstet die weingeistige Lösung. — Das Acetylammoniumoxydhydrat ist eine zähe, gelbliche, geruchlose Masse, die sich leicht in Wasser und Weingeist löst, stark alkalisch reagirt und an der Luft Kohlensäure anzieht. — Die Salze krystallisiren nicht, sondern werden aus der wässrigen Lösung durch Weingeist als flockige, später zusammenbackende Niederschläge gefällt. Das schwefelsaure Salz ist $S(C_2H_6N)_2O_4$, das Platinsalz $(C_2H_3)H_3NCl, PtCl_2$ zusammengesetzt; letzteres setzt sich aus heisser wässriger Lösung beim Erkalten als krystallinisches Pulver ab.

Wird ein Acetylammoniumsalz mit salpetrigsaurem Silber, oder mit Chlorkalk, oder mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure erwärmt, so entwickelt sich reichlich Aldehyd.

Das Oxydhydrat beginnt schon bei 150° sich zu zersetzen in Acetylamin und Wasser:

$$(C_2H_3)H_4NO = \underset{\text{Acetylamin.}}{(C_2H_3)H_2N} + H_2O;$$

bei 220° geht diese Zersetzung am schnellsten vor sich, bei 250° treten andere Zersetzungsproducte auf.

Das Acetylamin, $\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$, wird durch Rectification gereinigt. Es ist ein hellgelb gefärbtes Liquidum, von ammoniakalischem, lange anhaftendem Geruche, das in der Kälte dickflüssig ist, beim Erwärmen dünnflüssiger wird; es siedet bei 218°, besitzt bei 15° das spec. Gew. 0,975 und wird bei — 25° nicht fest, löst sich in Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen, aber nicht in Aether. Mit Säuren verbindet es sich unter starker Wärmeentwickelung zu Acetylammoniumsalzen, mit Wasser verwandelt es sich allmälig in Acetylammoniumoxydhydrat. — Die wässrige Lösung des Acetylamins fällt viele Metallsalzlösungen. — Jodäthyl verwandelt das Acetylamin in eine halbfeste, durchsichtige Masse, aus der Kali ein gelbes Oel fällt, vielleicht $\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$, das mit Säuren keine krystallisirten Verbindungen eingeht.

Cloez stellte schon 1853 durch Erhitzen von Elaylbromür mit weingeistigem Ammoniak mehrere Basen dar, die er durch Verdunsten der vom Bromammonium filtrirten Flüssigkeit und Destillation des festen, zerfliesslichen Rückstandes mit Natronkalk erhielt. Bei Rectification des Destillats ging bei 123° eine farblose, ammoniakalisch riechende und ätzend schmeckende Flüssigkeit über, die alkalisch reagirt, mit Säuren krystallisirbare Salze und mit den Alkoholbromüren schon in der Kälte neue Basen bildet. Sie wurde Metheniak genannt und die Zusammensetzung CH_3N gefunden. — Gegen 170° ging eine zweite Basis, Aetheniak, C_2H_5N, bei 210° eine dritte Basis, Propeniak, C_3H_7N, und über 300°, in bei Weitem grösster Menge, ein dickes Liquidum, $C_4H_{10}N_2$, über. — Obgleich diese Formeln 2 Volumen Dampf entsprechen, glaubt Hofmann (Centralbl. 1858, 323), dass die Formeln dieser Basen verdoppelt werden müssen; nach seinen Analysen besitzen die salzsaure Verbindung des Metheniaks und die mit Kali

daraus abgeschiedene (sauerstoffhaltige) Base die Formeln $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\} N_2Cl_2$ und $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\} N_2\Theta$.

Die Formeln dieser Verbindungen sind nach Hofmann:

$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\} N_2$,	$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\}$,	$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_4\\C_2H_4\end{matrix}\right\} N_2$,	$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_4\\C_2H_4\\C_2H_4\end{matrix}\right\} N_2Br_2$;
Aethylenamin (Metheniak).	Diäthylenamin (Aetheniak).	Triäthylenamin (Propeniak).	Tetraäthylenammoniumbromür.

sie wären also die Aminbasen der Glycolalkohole.

§. 211. Aus Elaylbromür und Trimethylamin sind von Hofmann (Ann. de Ch. et de Phys. 1858, 54, 356) einige Basen dargestellt, von welchen wenigstens eine das Radical Vinyl, C_2H_3, zu enthalten scheint. (§. 212.) In Wasser oder Weingeist gelöstes Trimethylamin wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Elaylbromür, zur Vollendung der Reaction ist aber tagelange Digestion oder Erwärmen auf 40° bis 50° erforderlich. Man entfernt den Weingeist und das überschüssige Elaylbromür durch Destillation, wäscht den Rückstand mit kaltem absolutem Alkohol und krystallisirt einige Mal aus kochendem Weingeist um.

Man erhält weisse Nadeln, die nicht in Aether, wenig in kaltem, leicht in kochendem Alkohol löslich sind und die Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\\C_2H_4Br\end{matrix}\right\} NBr$ besitzen. Salpetersaures Silber fällt nur die Hälfte des Broms als Bromsilber, und die vom überschüssigen Silber durch Salzsäure befreite Flüssigkeit giebt mit Platinchlorid einen gelben krystallinischen Niederschlag, $C_5H_{13}BrNCl, PtCl_2$, mit Goldchlorid einen in gelben Nadeln krystallisirenden, analogen Niederschlag. — Kali entwickelt aus der ursprünglichen Bromverbindung keine Base, Silberoxyd nimmt dagegen beide Atome Brom fort und die mit Salzsäure neutralisirte Flüssigkeit liefert darauf mit Platinchlorid ein in Wasser leicht lösliches, oktaedrisches Salz, $C_5H_{12}NCl, PtCl_2$; die Zersetzung des Bromürs mit Silberoxyd geht also nach folgender Gleichung vor sich:

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\\C_2H_4Br\end{matrix}\right\} NBr + Ag_2\Theta = 2\,AgBr + \underbrace{\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\} N, H\Theta}_{\text{Trimethyl-Vinylammonium-Oxydhydrat}}.$$

Das Bromür dieser Basis, $C_5H_{12}NBr$, ist auch unter den aus Elaylbromür und Trimethylamin entstehenden Producten, und namentlich dann in grösserer Menge, wenn das Elaylbromür in grossem Ueberschusse angewandt und die Mischung stark erhitzt wird. (Vergl. §. 151.)

Auch das Verhalten des Elaylbromürs gegen Triäthylphosphin ist von Hofmann (Rép. chim. pure 1, 116) untersucht. Beide Körper wirken schon in gewöhnlicher Temperatur auf einander; mit Aether vermischt tritt die Reaction langsam ein, jedoch schneller, wenn auf 100° erwärmt wird. Nach Verdunsten des Aethers bleibt eine Krystallmasse, die durch Auflösen in absolutem Alkohol und partielles Fällen mit Aether gereinigt wird. Sie ist dann eine geruchlose Salzmasse von der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_4Br\end{matrix}\right\} PBr$, die leicht löslich in Wasser

und absolutem Alkohol, unlöslich in Aether ist. Salpetersaures Silber fällt nur die Hälfte des Broms und aus dem Filtrat wird nach Entfernung des Silberüberschusses mit Salzsäure mit Platinchlorid ein in orangegelben Nadeln krystallisirendes Salz, $P(\mathrm{C}_2H_5)_3(\mathrm{C}_2H_4Br)Cl, PtCl_2$, gewonnen. Wird aber die Bromverbindung mit Silberoxyd behandelt, so tritt alles Brom aus und die alkalische Lösung giebt nach Zusatz von Salzsäure und Platinchlorid beim Verdunsten orangerothe Oktaeder, $P(\mathrm{C}_2H_5)_3(\mathrm{C}_2H_3)Cl, PtCl_2$; die durch Silberoxyd entstehende Basis, $\left.\begin{matrix}P(\mathrm{C}_2H_5)_3(\mathrm{C}_2H_3)\\H\end{matrix}\right\}\Theta$, ist Triäthylvinylphosphoniumoxydhydrat genannt.

§. 212. Chlorüre, Bromüre und Jodüre der Allylalkohole. — Die meisten dieser Verbindungen entstehen bei Behandlung der Chlorüre, Bromüre und Jodüre der Glycolalkohole mit weingeistigem Kali, z. B.:

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{C}_2H_4\\Cl_2\end{matrix}\right\} + KH\Theta = \left.\begin{matrix}\mathrm{C}_2H_3\\Cl\end{matrix}\right\} + KCl + H_2\Theta.$$

Elaylchlorür. Chlorelayl, Vinylchlorür.

(Vergl. §. 151.)

Von anderen Darstellungsmethoden ist noch die Behandlung des Allylalkohols mit Chlor-, Brom- und Jodphosphor, wobei sich Allylchlorür, -bromür und -jodür bilden, und des Glycerins mit Jodphosphor, welche ebenfalls Allyljodür liefert, zu erwähnen.

Diese Chlorüre, Bromüre und Jodüre sind bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig oder flüssig, liefern (besonders leicht die Jodüre) bei wechselseitiger Zersetzung, z. B. mit Silbersalzen, Natriumalkoholaten, Schwefelalkalien, Natrium u. s. w., zusammengesetzte Aether, Doppeläther, Schwefelverbindungen, sogenannte Alkoholradicale u. s. w. der Allylalkohole, und vereinigen sich direct mit Chlor und Brom (die Jodüre unter Jodabscheidung) zu den Chlorüren und Bromüren dreisäuriger Alkohole (zu denselben Verbindungen, welche aus den Chlorüren und Bromüren der Glycolalkohole mit Chlor und Brom gewonnen werden). — Chlor- und Bromsubstitutionsproducte der Chlorüre und Bromüre der Allylalkohole werden bei Destillation der Chlor- und Bromsubstitutionsproducte der Glycolchlorüre und -bromüre mit weingeistigem Kali erhalten. (§. 151.)

§. 213. 1. Vinylchlorür, Chlorelayl, $\left.\begin{matrix}\mathrm{C}_2H_3\\Cl\end{matrix}\right\}$. — Von Liebig beobachtet und von Regnault 1835 untersucht. — Elaylchlorür mit weingeistigem Kali vermischt lässt man 4 Tage stehen und destillirt dann im Wasserbade; das bei 20° bis 25° sich entwickelnde Vinylchlorür wird durch eine erkältete Vorlage und mehrere mit concentrirter Schwefelsäure, Kalilauge und Chlorcalcium gefüllte Apparate in eine auf — 22° abgekühlte Vorlage geleitet, in welcher es sich condensirt. — Aetherartig riechende, bei — 18° bis — 15° siedende Flüssigkeit, die wenig von Wasser, in allen Verhältnissen von Weingeist und Aether gelöst wird. Mit Chlor liefert sie $\mathrm{C}_2H_3Cl_3$. — Gechlortes Vinylchlorür, $\mathrm{C}_2H_2Cl_2$, ist eine lauchartig riechende, bei 35° bis 40° siedende Flüssigkeit, von 1,250 spec. Gew. bei 0°; beim Aufbewahren verwandelt sie sich in eine feste

isomerische Modification. — Zweifach gechlortes Vinylchlorür, C_2HCl_3, ist ein Oel.

Perchlorvinylchlorür, Einfach-Chlorkohlenstoff, C_2Cl_4. — Von Faraday 1821 entdeckt. — Diese Verbindung wird aus dem Anderthalb-Chlorkohlenstoff, C_2Cl_6, in der Glühhitze, bei Behandlung mit weingeistigem Kaliumsulfhydrat und mit Zink und verdünnter Schwefelsäure erhalten. — Es ist ein wasserhelles Oel, das bei 116°,7 siedet und bei 10° das spec. Gew. 1,612 besitzt (Geuther, Ann. 107, 212), sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether löst. Mit trocknem Chlor oder Brom dem Sonnenlichte ausgesetzt entsteht C_2Cl_6 oder $C_2Cl_4Br_2$; der unter Wasser befindliche Chlorkohlenstoff bildet mit Chlor Trichloressigsäure und C_2Cl_6.

Vinylbromür, Bromelayl, $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\Br\end{matrix}\right\}$. — Von Regnault untersucht. Es entwickelt sich beim Vermischen des Elaylbromürs mit weingeistigem Kali und ist eine knoblauchartig riechende Flüssigkeit, die schon bei gewöhnlicher Temperatur siedet und ungefähr 1,52 spec. Gew. besitzt. Mit Brom verwandelt es sich in $C_2H_3Br_3$.

Perbromvinylbromür, Einfach-Bromkohlenstoff, C_2Br_4. — Diese von Löwig 1829 entdeckte Verbindung entsteht bei Einwirkung des Broms auf Aether oder Alkohol. — Man vermischt Weingeist mit Brom bis Aufbrausen beginnt, versetzt nach dem Erkalten bis zur Entfärbung mit Kali und lässt nach dem Zusatz von Wasser freiwillig verdunsten. — Fettig anzufühlende, zerreibliche Schuppen, von gewürzhaftem Geruch und Geschmack, schwerer als Wasser, bei 50° schmelzend und bei 100° in Nadeln sublimirend; in Wasser sind sie nicht, in Aether und Weingeist leicht löslich.

Vinyljodür, Jodelayl, $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\J\end{matrix}\right\}$. — Von Regnault entdeckt. Es geht bei der Destillation des Elayljodürs mit weingeistigem Kali über und wird aus dem Destillat mit Wasser abgeschieden. — Das Vinyljodür ist ölig, riecht zwiebelartig, siedet bei 56° und besitzt das spec. Gew. 1,98.

2. Allylchlorür, Chlorpropylen, $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\Cl\end{matrix}\right\}$, ist noch nicht untersucht.

Allylbromür, Brompropylen, $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\Br\end{matrix}\right\}$. — Eine farblose, leicht bewegliche, nach faulen Fischen riechende Flüssigkeit, die bei 62° siedet und das spec. Gew. 1,472 besitzt. (Reynolds.) — Gebromtes Allylbromür, $C_3H_4Br_2$, siedet bei 120° und besitzt das spec. Gew. 1,95.

Allyljodür, Jodpropylen, $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\J\end{matrix}\right\}$. — Von Berthelot und Luca 1854 bei Einwirkung des Jodphosphors auf Glycerin erhalten. (Ann. 92, 306.) — In eine tubulirte Retorte bringt man zu einer Lösung von 6 Gr. Phosphor in Schwefelkohlenstoff 45 Gr. Jod, entfernt den Schwefelkohlenstoff durch Destillation in einem Strome trockner Kohlensäure und giesst auf den trocknen Rückstand (PJ_2) 54 Gr. syrupdickes Glycerin; bei gelindem Erwärmen,

oder nach einiger Zeit von selbst, tritt heftige Einwirkung ein, es entwickelt sich Propylen, C_3H_6, und in die Vorlage gehen Wasser und Allyljodür (30 Gr.) über, während ein brauner, jodhaltiger Rückstand bleibt. — Das entwässerte und rectificirte Allyljodür ist eine farblose, lauchartig riechende Flüssigkeit, die bei 101° siedet, bei 16° das spec. Gew. 1,789 besitzt, sich in Alkohol und Aether, aber nicht in Wasser löst. Am Lichte und an der Luft bräunt es sich rasch. — Das Allyljodür entwickelt bei gelindem Erwärmen mit Zink und verdünnter Schwefelsäure ein Gemenge von Propylen und Wasserstoff, beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure und Quecksilber reines Propylengas:

$$C_3H_5J + HCl + 4Hg = C_3H_6 + Hg_2J + Hg_2Cl.$$

Ammoniak wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Allyljodür ein; das Hauptproduct ist Tetraallylammoniumjodür, $(C_3H_5)_4NJ$, ausserdem entsteht noch Allylamin, C_3H_7N.

Rauchende Salpetersäure scheidet augenblicklich Jod aus dem Allyljodür, Schwefelsäure wirkt in der Kälte nicht ein, verkohlt es aber in der Wärme. — Natrium und Allyljodür bilden bei gelindem Erwärmen Jodnatrium und Allyl:

$$2\left.\begin{matrix}C_3H_5\\J\end{matrix}\right\} + 2Na = \left.\begin{matrix}C_3H_5\\C_3H_5\end{matrix}\right\} + 2NaJ.$$

Allyljodür. Allyl.

§. 214. Allyl, $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\C_3H_5\end{matrix}\right\}$. — Berthelot und Luca stellten diesen Kohlenwasserstoff 1856 (Ann. 100, 361) durch mehrstündiges Erwärmen des Allyljodürs (100 Th.) mit Natrium (40 bis 50 Th.) dar; das Destillat liefert bei der Rectification das Allyl als farblose, durchdringend nach Rettig riechende Flüssigkeit, die bei 59° siedet und bei 14° das spec. Gew. 0,684 besitzt. — Es mischt sich mit concentrirter Schwefelsäure unter Wärmeentwickelung; mischt man sie vorsichtig unter möglichster Vermeidung der Temperaturerhöhung, so scheidet sich nach einigen Stunden ein modificirter Kohlenwasserstoff ab; rauchende Salpetersäure verwandelt es in eine neutrale Nitroverbindung, Salzsäure wird nicht merklich absorbirt. — Chlor erzeugt aus dem Allyl unter Salzsäureentwickelung eine flüssige Verbindung, Brom und Jod vereinigen sich mit dem Allyl unter Wärmeentwickelung zu krystallisirten Verbindungen, $C_6H_{10}Br_4$ und $C_6H_{10}J_4$. — Die Bromverbindung erhält man durch Waschen des aus Brom und Allyl gebildeten Products mit wässrigem Kali, Lösen des abgepressten Rückstandes in Aether und freiwilliges Verdunsten der ätherischen Lösung in weissen Krystallen, die bei 37° schmelzen, häufig erst bei 6° wieder erstarren und sich unzersetzt verflüchtigen. Mit Natrium erwärmt entsteht wieder Allyl. — Die Jodverbindung krystallisirt aus heissem Aether in farblosen, am Lichte sich färbenden Krystallen, die sich kaum in kaltem, schwer in kochendem Aether lösen, über 100° schmelzen und in noch höherer Temperatur sich zersetzen. Sie wird von Natrium erst beim Erhitzen bis zum Schmelzen angegriffen; mit rauchender Salzsäure und Quecksilber entwickelt sie kein Propylen.

§. 214a. Cyanallyl, $\left.\begin{matrix}\text{Є}_3\text{H}_5\\ \text{ЄN}\end{matrix}\right\}$. — Aequivalente Mengen Jodallyl und Cyansilber werden im Wasserbade erwärmt; es bildet sich ein braunes, dickflüssiges Oel, das beim Erkalten zu einer zähen, fast geruchlosen Masse erstarrt und beim Erhitzen mit Wasser im Oelbade auf 120° bis 130° Cyanallyl übergehen lässt. — Dieses ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit, die sich mit der Zeit an der Luft gelb färbt, sehr penetrant und widerlich riecht, in Weingeist und Aether in allen Verhältnissen, in Wasser etwas löslich ist und aus wässriger Lösung durch Salze wieder abgeschieden wird; das spec. Gew. ist bei 0° 0,812; der Siedepunkt liegt zwischen 96° und 106°. — Beim Kochen mit weingeistigem Kali liefert das Cyanallyl Ammoniak, Ameisensäure und ein braunes Harz. (Liecke, Ann. 112, 316.)

Gruppe der Acrylsäuren $\left.\begin{matrix}\text{Є}_n\text{H}_{2n-3}\Theta\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\Theta$.

§. 215.

	Formel und Gewicht eines Molecüls.		Schmelzpunkt.	Siedepunkt.	Spec. Gewicht.	Spec. Gew. d. Dampfes (ber.).	Spec. Volumen (ber.).
Acrylsäure	$\left.\begin{matrix}\text{Є}_3\text{H}_3\Theta\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\Theta$	56		Ueber 100°	?	1,93	75
Crotonsäure	$\left.\begin{matrix}\text{Є}_4\text{H}_5\Theta\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\Theta$	70			?		
Angelicasäure . . .	$\left.\begin{matrix}\text{Є}_5\text{H}_7\Theta\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\Theta$	84	+ 45°	191°	?	2,90	119
Brenzterebinsäure .	$\left.\begin{matrix}\text{Є}_6\text{H}_9\Theta\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\Theta$	98		210°	1,01	3,39	141
Hypogäsäure	$\left.\begin{matrix}\text{Є}_{16}\text{H}_{29}\Theta\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\Theta$	238	+ 34° bis + 35° (30° ?)		?		361
Oelsäure	$\left.\begin{matrix}\text{Є}_{18}\text{H}_{33}\Theta\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\Theta$	266	+ 14°		?		405

Die Allylalkohole liefern bei der Oxydation einen Aldehyd, der durch Sauerstoffaufnahme in eine einbasische Acrylsäure übergeht, z. B.:

$\text{Є}_3\text{H}_6\Theta$ liefert $\text{Є}_3\text{H}_4\Theta$ und dieser $\text{Є}_3\text{H}_4\Theta_2$. (Vergl. §. 205.)
Allylalkohol. Acrolein. Acrylsäure.

Ein solcher Aldehyd scheint auch der sauerstoffhaltige Bestandtheil des Römisch-Camillenöls, $\text{Є}_5\text{H}_8\Theta$, zu sein, welcher bei der Oxydation Angelicasäure liefert. Eine dritte Säure, die Brenzterebinsäure, bildet sich bei trockner Destillation der Terebinsäure. — Die übrigen Säuren dieser Reihe kommen als Glyceride in den natürlichen Fetten vor. (Ausser Hypogäsäure und Oelsäure sind vielleicht noch Damalursäure, Moringasäure, Döglingsäure und Erucasäure hierher zu zählen.)

In ihren Eigenschaften besitzen diese Säuren die grösste Aehnlichkeit mit den fetten Säuren. Als besonders charakteristisch, wodurch

sie sich auch von den letzteren unterscheiden, muss ihr Verhalten gegen schmelzendes Kalihydrat hervorgehoben werden, welches sie in Essigsäure und ein anderes Glied der Fettsäurereihe zerlegt, z. B.:

$$\underset{\text{Acrylsäure.}}{C_3H_4O_2} + 2\,KHO = \underset{\text{Essigsaures Kalium.}}{C_2H_3KO_2} + \underset{\text{Ameisensaures Kalium.}}{CHKO_2} + 2\,H.$$

Einige dieser Säuren — Hypogäsäure und Oelsäure — verwandeln sich bei Behandlung mit salpetriger Säure oder schwefliger Säure in andere Modificationen, Oelsäure z. B. in die bei 44° schmelzende Elaidinsäure.

§. 216. Acrylsäure, $\left.\begin{matrix}C_3H_3O\\H\end{matrix}\right\}O$. — Sie wurde 1843 von Redtenbacher (Ann. 47, 125) aus dem Acrolein dargestellt. — In eine tubulirte und mit stark gekühlter Vorlage versehene Retorte bringt man Silberoxyd und giesst durch den Tubulus in kleinen Portionen, weil die Reaction sehr heftig ist, rohes Acrolein; ist nach längerem Stehen der Geruch nach Acrolein verschwunden, so giesst man Wasser in die Retorte, entfernt durch Kochen die das Acrolein verunreinigenden flüchtigen Oele und filtrirt die siedende Lösung. Das beim Erkalten herauskrystallisirende acrylsaure Silber zerlegt man mit trocknem Schwefelwasserstoffgas in einer mit Eis kalt gehaltenen Kugelröhre, destillirt die in Freiheit gesetzte Acrylsäure ab und reinigt sie durch Rectification. — Wasserhelle, der Essigsäure ähnlich riechende und rein sauer schmeckende Flüssigkeit, die über 100° (bei niedrigerer Temperatur als Essigsäure?) siedet, leichter als Essigsäure ist und bei 0° nicht erstarrt. Mit Wasser ist sie in allen Verhältnissen mischbar.

Durch Salpetersäure und andere stark oxydirende Substanzen, sowie durch längere Berührung mit wässrigen Alkalien, wird sie in Essigsäure und Ameisensäure zerlegt.

Die Salze der Acrylsäure sind mit Ausnahme des Silbersalzes leicht löslich in Wasser. Das Silbersalz, $C_3H_3AgO_2$, bildet weisse, seidenglänzende Nadeln, die sich langsam am Lichte, rasch bei 100° schwärzen, über 100° schwach verpuffen und sich wenig in kaltem Wasser lösen.

Der Acrylsäure-Aether ist durch Destillation der Acrylsäure oder eines ihrer Salze mit Weingeist und Schwefelsäure nicht rein erhalten worden; es scheint dabei eine theilweise Zersetzung in Ameisensäure- und Essigsäure-Aether einzutreten.

Crotonsäure, $\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\H\end{matrix}\right\}O$. — Sie wurde von Schlippe (Ann. 105, 1) in dem Crotonöl (aus den Früchten von Croton Tiglium gepresst) entdeckt, in welchen von Säuren dieser Gruppe noch die Angelicasäure vorkommt. — Das Crotonöl wird verseift, die unter der Seife schwimmende schwarze Mutterlauge mit Weinsäure versetzt und destillirt, das Destillat mit Baryt neutralisirt, verdunstet und der fast trockne Rückstand mit Phosphorsäure destillirt, wobei zu Anfang mit den Wasserdämpfen die Crotonsäure, zuletzt die Angelicasäure übergeht. — Die Crotonsäure ist ölförmig, liefert beim Schmelzen mit Kali unter Wasserstoffentwickelung Essigsäure und bildet ein in Prismen krystallisirendes Silbersalz, $C_4H_5AgO_2$.

Angelicasäure, $\left.\begin{matrix}C_5H_7O\\H\end{matrix}\right\}O$. — Buchner entdeckte sie 1843 in der Angelicawurzel (Angelica Archangelica) und von Gerhardt wurde sie durch Behandlung des Römisch-Camillenöls mit Kalihydrat dargestellt. Nach Neubauer (Ann. 106, 65) scheint Angelicasäure aus der Valeriansäure bei der Oxydation mit übermangansaurem Kalium zu entstehen. — Man kocht (50 Th.) Angelicawurzel mit (4 Th.) Kalk und Wasser aus, destillirt das Filtrat nach der Concentration mit verdünnter Schwefelsäure, übersättigt das Destillat mit Soda, bringt es im Wasserbade zur Trockne und destillirt den Rückstand wieder mit verdünnter Schwefelsäure; es gehen Valeriansäure, Essigsäure und Angelicasäure über, von welchen letztere sich theils im Halse der Retorte, theils aus der Valeriansäure bei starkem Abkühlen abscheidet. — Beim vorsichtigen Erhitzen des Römisch-Camillenöls mit Kalihydrat tritt ein Punkt ein, wo die Temperatur plötzlich steigt und die Reaction ohne Anwendung äusserer Wärme sich unter Wasserstoffentwickelung vollendet; der Rückstand wird in Wasser gelöst, das aufschwimmende Oel abgehoben und aus der kalischen Lösung durch Destillation mit überschüssiger Schwefelsäure die Angelicasäure gewonnen.

Die Angelicasäure bildet wasserhelle, lange Nadeln, die bei 45° zu einem klaren Oele schmelzen, das auf dem Wasser schwimmt und einige Grade über 0 krystallinisch erstarrt; sie riecht eigenthümlich gewürzhaft, schmeckt sehr sauer, siedet bei 191°; geht mit wässriger Schwefelsäure destillirt bei 120° bis 130° schon über, löst sich leicht in Weingeist, Aether und kochendem Wasser, schwer in kaltem Wasser. — Mit überschüssigem Kalihydrat geschmolzen zerlegt sie sich in Essigsäure und Propionsäure. — Die meisten Salze der Angelicasäure sind leicht löslich in Wasser. Angelicasaures Silber, $C_5H_7AgO_2$, ist ein weisser, in vielem kaltem Wasser löslicher Niederschlag, der sich aus heissem Wasser in kleinen Krystallen absetzt. — Angelicasäure-Aethyläther, $C_5H_7(C_2H_5)O_2$, ist eine nach faulen Aepfeln riechende Flüssigkeit, deren Dämpfe zum Husten reizen.

Dessaignes (Ann. 79, 374) erhielt durch 18tägiges Kochen der Valeriansäure mit Salpetersäure und Verdampfen des Rückstandes eine Säure, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren in prächtigen Tafeln krystallisirte, schon bei 100° anfing zu sublimiren und mit Silberlösung einen Niederschlag gab, der aus heissem Wasser in glänzenden Prismen anschoss; diese Säure scheint Nitrangelicasäure, $C_5H_7(NO_2)O_2$, gewesen zu sein.

Angelicasäure-Anhydrid, $\left.\begin{matrix}C_5H_7O\\C_5H_7O\end{matrix}\right\}O$, aus angelicasaurem Kalium und Phosphoroxychlorid dargestellt, ist ein farbloses Oel, ganz verschieden von Angelicasäure riechend, das schwerer als Wasser ist, sich nicht in demselben löst und nur langsam in Angelicasäure verwandelt wird; es siedet bei 280° unter theilweiser Zersetzung. (Chiozza, Ann. 86, 260.)

Angelica-Acetylanhydrid, $\left.\begin{matrix}C_5H_7O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O$, aus Acetylchlorür und angelicasaurem Kalium dargestellt, ist ebenfalls ein Oel. (Chiozza.)

Brenzterebinsäure, $\left.\begin{matrix}C_6H_9O\\H\end{matrix}\right\}O$. — Sie wurde von Rabourdin bei Destillation der Terebinsäure erhalten:

$$\underset{\text{Terebinsäure.}}{C_7H_{10}O_4} = \underset{\text{Brenzterebinsäure.}}{C_6H_{10}O_2} + CO_2,$$

und ist eine ölige, stark lichtbrechende, nach Buttersäure riechende Flüssigkeit von 1,01 spec. Gew., die bei 210° siedet, sich in 25 Th. Wasser löst und beim Schmelzen mit Kalihydrat (nach Chautard) in Buttersäure und Essigsäure zerfällt.

Hypogäsäure, Physetölsäure, $\left.\begin{matrix}C_{16}H_{29}O\\H\end{matrix}\right\}O$. — Von Gössmann und Sheven (Ann. 94, 230) wurde sie im Erdnussöl (aus den Früchten von Arachis hypogaea), von Hofstädter (Ann. 91, 177) im Fette des Kopfes vom Pottwall (Physeter macrocephalus) nachgewiesen. — Man löst die aus dem Erdnussöl abgeschiedenen fetten Säuren in Weingeist, fällt die Lösung mit essigsaurem Magnesium und Ammoniak, vermischt das Filtrat mit alkoholischer Bleizuckerlösung und überschüssigem Ammoniak und sammelt den nach einigen Tagen ausgeschiedenen Niederschlag. Dieser wird nach dem Abpressen mit Aether ausgezogen, aus der ätherischen Lösung mit Salzsäure das Blei gefällt, der Aether abdestillirt und die zurückbleibende Hypogäsäure durch Umkrystallisiren aus Weingeist bei niedriger Temperatur gereinigt.

Farblose, nadelförmige Aggregate, bei 34° bis 35° schmelzend (Physetölsäure bei 30°), leicht in Weingeist und Aether löslich und an der Luft rasch gelblich werdend. Die so durch Sauerstoffaufnahme veränderte Säure krystallisirt schwierig und riecht ranzig. Unter den Producten der trocknen Destillation der Hypogäsäure ist Sebacylsäure. — Das Bariumsalz, $C_{16}H_{29}BaO_2$, wird mit essigsaurem Barium und Ammoniak aus der weingeistigen Lösung der Säure gefällt, löst sich in kochendem Weingeist und scheidet sich beim Erkalten wieder körnig krystallinisch ab. — Der Aethyläther, $C_{16}H_{29}(C_2H_5)O_2$, ist ein gelblich gefärbtes, geruchloses Oel, leichter als Wasser und schwer löslich in Weingeist; bei — 10° wird er nicht fest.

Durch Einleiten von salpetriger Säure verwandelt sich die Hypogäsäure in die isomerische Gäidinsäure, $C_{16}H_{30}O_2$. Man lässt das Gas so lange einwirken, als noch eine dadurch bewirkte Aenderung der Consistenz wahrzunehmen ist, presst dann das Product aus und reinigt es vollständig durch Umkrystallisiren aus Weingeist. — Die Gäidinsäure ist farblos, geruchlos, schmilzt bei 38°, erstarrt beim Erkalten zu einer strahlig krystallinischen Masse, verflüchtigt sich in höherer Temperatur unverändert, oxydirt sich nicht an der Luft, löst sich leicht in Weingeist und Aether, nicht in Wasser. — Das Silbersalz, $C_{16}H_{29}AgO_2$, wird aus der wässrigen Lösung des Natriumsalzes durch salpetersaures Silber als weisses amorphes Pulver gefällt, das sich beim Kochen mit der Flüssigkeit schwärzt. — Der Aethyläther, $C_{16}H_{29}(C_2H_5)O_2$, ist farblos und geruchlos, leichter als Wasser, ziemlich schwer löslich in Weingeist, krystallisirt aus demselben in niedriger Temperatur in Blättern, schmilzt bei 9° bis 10° und ist unzersetzt flüchtig. (Caldwell und Gössmann, Ann. 99, 305.)

Oelsäure, $\left.\begin{matrix}C_{18}H_{33}O\\H\end{matrix}\right\}O$. — Diese Säure wurde zuerst von Chevreul (Recherches sur les corps gras) beobachtet und von Gottlieb (Ann. 57, 40) rein dargestellt und ihre Zusammensetzung ermittelt. —

Sie macht einen Bestandtheil fast aller natürlich vorkommenden Fette aus, die in der Regel um so grössere Mengen enthalten, je dünnflüssiger sie sind. — Man stellt durch Digestion des Olivenöls, Mandelöls u. s. w. mit Bleioxyd ein Bleipflaster dar, das nach dem Auswaschen mit Aether ausgezogen wird. Von dem Aether wird nur das ölsaure Blei gelöst, welches man durch Zusatz von Salzsäure zerlegt. Die vom Chlorblei abgegossene ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten unreine, durch Sauerstoffaufnahme veränderte Oelsäure, aus der man die reine Oelsäure nach zwei Methoden gewinnt: Entweder setzt man sie einer Kälte von — 6° bis — 7° aus, wobei die reine Oelsäure erstarrt und durch Abpressen von den flüssigbleibenden Oxydationsproducten befreit wird, und wiederholt diese Operation mit der geschmolzenen Säure, bis sie den Schmelzpunkt + 14° zeigt; oder man löst die unreine Säure in Ammoniak, fällt mit Chlorbarium ölsaures Barium, das man mehrmals aus heissem Weingeist umkrystallisirt und endlich in einem verschliessbaren Gefässe mit Weinsäure zerlegt. — Die reine Oelsäure ist über + 14° eine farblose, ölige Flüssigkeit, ohne Geruch und Geschmack, und selbst in weingeistiger Lösung ohne Wirkung auf Lackmus; sie erstarrt bei + 4° zu einer krystallinischen Masse und scheidet sich in der Kälte aus der alkoholischen Lösung in Nadeln ab. — Die feste Oelsäure bleibt unverändert in der Luft, die flüssige absorbirt rasch Sauerstoff, färbt sich braun, nimmt einen ranzigen Geruch und scharfen Geschmack an, und röthet Lackmus.

Bei trockner Destillation entwickelt sie Kohlensäure, Kohlenwasserstoff, Essigsäure, Caprylsäure u. s. w., ausserdem noch Sebacylsäure — welche unter den Destillationsproducten der Palmitinsäure, Stearinsäure und übrigen Fettsäuren nicht nachzuweisen ist —, und diese in um so grösserer Menge, je weniger sie durch Oxydation verändert ist.

Mit Kalihydrat geschmolzen zerlegt sie sich in Palmitinsäure und Essigsäure. — Von Chlor oder Brom wird sie in bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Substitutionsproducte, $\text{Є}_{18}H_{32}Cl_2\Theta_2$ und $\text{Є}_{18}H_{32}Br_2\Theta_2$, verwandelt. — Concentrirte Salpetersäure zersetzt sie mit Heftigkeit und bei der Destillation gehen die fetten Säuren, Essigsäure, Propionsäure u. s. w. bis hinauf zur Caprinsäure, über, während der Rückstand Korksäure, Pimelinsäure u. s. w. enthält. — Concentrirte Schwefelsäure löst die Oelsäure in der Kälte und Wasser scheidet sie wieder ab.

Bei vorsichtigem Vermischen des Olivenöls mit dem gleichen Gewicht concentrirter Schwefelsäure bilden sich Glycerinschwefelsäure, Sulfoölsäure, Sulfopalmitinsäure und Sulfostearinsäure. Auf Zusatz von Wasser scheiden sich die letzteren ölförmig ab, ihre Trennung ist aber noch nicht gelungen; in Berührung mit reinem Wasser lösen und zersetzen sie sich, es scheidet sich in der Kälte ölförmige Metaölsäure und beim Erwärmen der abgegossenen Flüssigkeit gleichfalls ölförmige Hydroleinsäure ab; beide sind unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, die Metaölsäure kaum löslich in Alkohol, die Hydroleinsäure leicht löslich darin. Bei trockner Destillation liefern sie ausser Kohlensäure vorzüglich die Kohlenwasserstoffe Є_6H_{12} und Є_9H_{18}. (§. 154.) (Frémy.)

Nur die Salze der Oelsäure mit alkalischer Basis sind in Wasser löslich, werden aber durch andere Salze wieder aus dieser Lösung abgeschieden; die übrigen sind unlöslich in Wasser, dagegen löslich in Weingeist und Aether. — Oelsaures Kalium bleibt beim Abdampfen seiner Lösung als zerreibliche, an feuchter Luft zerfliessende Masse zurück, die mit 4 Th. Wasser eine dicke Lösung giebt, durch mehr Wasser unter Abschei-

dung eines sauren gelatinösen Salzes zersetzt wird. — Oelsaures Barium, $C_{18}H_{33}Ba\Theta_2$, ist ein leichtes krystallinisches Pulver, das bei 100° nicht schmilzt; war die Oelsäure schon durch Sauerstoff verändert, so schmilzt das daraus dargestellte Bariumsalz unter 100°. — Oelsaures Blei, $C_{18}H_{33}Pb\Theta_2$. Bleizucker fällt es aus der Lösung des Natriumsalzes; nach dem Trocknen ist es ein weisses, bei 80° schmelzendes Pulver.

Oelsäure-Methyläther, $C_{18}H_{33}(CH_3)\Theta_2$, ist ölförmig; der Aethyläther, $C_{18}H_{33}(C_2H_5)\Theta_2$, ist ebenfalls ölig und nicht unzersetzt destillirbar. Man gewinnt beide durch Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung der Oelsäure in dem Alkohol.

Die Oelsäure wird durch Behandlung mit salpetriger Säure oder schwefliger Säure übergeführt in die isomerische

Elaidinsäure, $C_{18}H_{34}\Theta_2$, wie von Boudet 1832 entdeckt wurde. — Durch kalt gehaltene Oelsäure wird während einiger Minuten salpetrige Säure geleitet, das festgewordene Product mit kochendem Wasser gewaschen und aus wenig Alkohol umkrystallisirt. — Die Elaidinsäure schiesst aus weingeistiger Lösung in Blättchen an, die sich in Aether, aber nicht in Wasser lösen, bei 44° bis 45° schmelzen und in höherer Temperatur zum Theil unzersetzt destilliren; längere Zeit auf 65° erwärmt nimmt sie Sauerstoff aus der Luft auf, bleibt beim Erkalten flüssig und wird durch salpetrige Säure nicht wieder fest. Sie zerlegt sich beim Schmelzen mit Kalihydrat wie die Oelsäure in Palmitinsäure und Essigsäure. — Elaidinsaures Natrium bildet grosse glänzende Blätter, aus deren alkoholischer Lösung Wasser ein saures Salz abscheidet.

Elaidinsäure-Methyläther, $C_{18}H_{33}(CH_3)\Theta_2$, und Elaidinsäure-Aethyläther, $C_{18}H_{33}(C_2H_5)\Theta_2$, sind beide ölig; letzterer löst sich in 8 Th. Weingeist und soll bei 310° ohne Zersetzung sieden.

Zu dieser Säuregruppe gehören wahrscheinlich noch die folgenden Verbindungen:

Damalursäure, $C_7H_{12}\Theta_2$. (Städeler, Ann. 77, 27.) — Sie findet sich unter den flüchtigen Säuren des Kuhharns, und ist ölig, schwerer als Wasser, riecht der Valeriansäure etwas ähnlich und bildet mit Silber ein weisses, am Lichte unveränderliches, pulverförmiges Salz.

Moringasäure, $C_{15}H_{28}\Theta_2$, von Walter aus dem Oel der Samen von Moringa aptera dargestellt, ist ölig und wird bei etwa 0° fest.

Döglingsäure, $C_{19}H_{36}\Theta_2$. (Scharling, J. f. prakt. Ch. 43, 257.) — Sie findet sich, wie es scheint nicht als Glycerid, im Thrane des Döglings (Balaena rostrata). Der Thran wird verseift, die Seife mit Säure zerlegt und das ausgeschiedene Säuregemisch in Bleisalze verwandelt, welchen Aether das döglingsaure Blei entzieht. Die Döglingsäure ist bei + 16° vollkommen flüssig und erstarrt einige Grade über 0°.

Erucasäure, Brassicasäure, $C_{22}H_{42}\Theta_2$. — Sie findet sich im schwarzen und weissen Senfsamen (Darby, Ann. 69, 1) und im Rapsöl (von Brassica campestris). (Websky, J. f. prakt. Ch. 58, 449.) Das aus diesen Oelen dargestellte Bleipflaster wird mit Aether behandelt, welcher erucasaures Blei ungelöst lässt; man zerlegt es mit Weingeist und Salzsäure, verdunstet die vom Chlorblei getrennte weingeistige Lösung und reinigt die zurückbleibende Säure durch Umkrystallisiren aus Weingeist. Die Erucasäure krystallisirt in glänzenden Blättern und schmilzt bei 34°. — Das Bariumsalz, $C_{22}H_{41}Ba\Theta_2$, ist ein weisser flockiger Niederschlag.

Aldehyde der Acrylsäuren $\left.\begin{matrix}C_nH_{2n-3}O\\H\end{matrix}\right\}$.

§. 217. Es sind nur zwei dieser Verbindungen bekannt, das Acrolein, C_3H_4O, Aldehyd der Acrylsäure, und der Angelicaaldehyd, C_5H_8O. Es fehlen aber noch von beiden Verbindungen so ausführliche Untersuchungen, wie wir sie von den meisten übrigen Aldehyden besitzen.

Acrolein, C_3H_4O. — Es wurde 1843 von Redtenbacher (Ann. 47, 114) und 1859 von Geuther und Cartmell (Ann. 112, 1) untersucht. — Man gewinnt es durch Oxydation des Allylalkohols und bei trockner Destillation des Glycerins oder der Fette, welche Glyceride enthalten. — In einer Kochflasche erhitzt man 1 Th. (60 Gr.) syrupdickes Glycerin, 2 Th. fein zerriebenes saures schwefelsaures Kalium und (zur Verhütung des Schäumens) 3 Th. Sand über freiem Feuer, sammelt das durch einen Kühlapparat condensirte Destillat in einem etwas Bleioxyd enthaltenden Kolben, rectificirt nochmals aus dem Wasserbade und unterwirft es einer letzten Rectification, nachdem es 24 Stunden in einem verschlossenen Gefässe über Bleioxyd und Chlorcalcium gestanden hat. — Wegen des penetranten Geruchs des Acroleins müssen diese Operationen unter einem gut ziehenden Schornsteine ausgeführt werden.

Das Acrolein ist ein wasserhelles, brennend schmeckendes Liquidum, dessen Dampf die Augen stark zu Thränen reizt; es ist leichter als Wasser und siedet bei ungefähr 52°. Von Aether wird es leicht gelöst, von Wasser gebraucht es bei gewöhnlicher Temperatur 40 Th. — Beim Aufbewahren in verschlossenen Gefässen oder unter Wasser verwandelt sich das Acrolein bald in eine flockige Masse, Disacryl, oder in eine harzige Substanz, Disacrylharz; das Wasser nimmt dabei Acrylsäure, Ameisensäure und Essigsäure auf. Bei mehrtägigem Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohre auf 100° entsteht eine gelbliche amorphe Verbindung, die bei 60° anfängt zu schmelzen, bei 100° flüssig ist, sich leicht in Alkohol und Aether, etwas in Wasser löst und mit dem Acrolein gleiche Zusammensetzung zu haben scheint. (Disacrylharz?) An der Luft und bei Behandlung mit Salpetersäure oder Silberoxyd oxydirt es sich zu Acrylsäure. Alkalien wirken heftig ein, erzeugen mehrere Harze und verwandeln den scharfen Geruch in einen zimmtartigen. — Ammoniak fällt aus der ätherischen Acroleinlösung ein weisses, amorphes, geruchloses Pulver. (Redtenbacher l. c.)

Trocknes Salzsäuregas wird von dem Acrolein unter starker Wärmeentwickelung absorbirt; es wird dabei immer dickflüssiger und verwandelt sich nach dem Waschen mit Wasser beim Stehen über Schwefelsäure in eine weisse, sammetartig schimmernde Krystallmasse von der Zusammensetzung C_3H_4O, HCl. — Diese Verbindung riecht eigenthümlich, nicht mehr nach Acrolein, schmilzt bei 32°, sinkt in kochendem Wasser als schweres Oel zu Boden und krystallisirt beim Erkalten allmälig wieder, löst sich leicht in Alkohol und Aether und zersetzt sich bei der Destillation. Säuren zerlegen sie in Acrolein und Salzsäure, Kalilauge ist ohne Einwirkung, alkoholische Kalilösung zerlegt

sie bei 100° in Chlorkalium und eine harzige Substanz. (Disacrylharz?) — Bei der Destillation mit Kalihydrat geht unter Wasserstoffentwickelung und Bildung von Chlorkalium eine ölige, zu prächtigen Krystallen erstarrende Verbindung, Metacrolein, C_3H_4O, über.

Diese isomerische Modification des Acroleins wird dargestellt durch gelindes Erwärmen eines Gemenges gleicher Theile Kalihydrat und salzsauren Acroleins in einer Retorte, wobei bald so heftige Reaction eintritt, dass das Metacrolein grösstentheils ohne Anwendung äusserer Wärme überdestillirt. Es krystallisirt in langen Nadeln, riecht gewürzhaft, löst sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, ist leichter als Wasser, schmilzt bei 50°, erstarrt wieder bei 45°, verflüchtigt sich in geringer Menge schon unter dem Schmelzpunkte, wird aber durch wiederholte Destillation unter Bildung von gewöhnlichem Acrolein und einem gelben Harze theilweise zersetzt. Säuren verwandeln es sogleich, wenn sie concentrirt sind, in Acrolein; trocknes Salzsäuregas bildet mit dem Metacrolein dieselbe Verbindung, welche aus dem Acrolein entsteht; trocknes Jodwasserstoffgas wird ebenfalls absorbirt und bildet eine analoge Verbindung, die sich aber beim Trocknen über Schwefelsäure unter Bräunung zersetzt. (Geuther und Cartmell l. c.)

Angelicaaldehyd, C_5H_8O. — Nach Gerhardt macht er den sauerstoffhaltigen Bestandtheil des Römisch-Camillenöls (aus den Blüthen von Anthemis nobilis gewonnen) aus. In diesem Oel ist zugleich ein Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{16}$, enthalten, der von dem Angelicaaldehyd noch nicht getrennt ist; unterwirft man das Oel der Destillation, so steigt der Siedepunkt von 175° bis auf 210°, aber die ersten und letzten Destillationsproducte sind Gemenge beider Substanzen. — Saure schwefligsaure Alkalien verbinden sich nicht mit dem Angelicaaldehyd. Wässrige Kalilauge ist ohne Einwirkung auf ihn. Beim Erwärmen mit gepulvertem Kalihydrat entsteht eine gelatinöse Masse, aus der Wasser unverändertes Oel abscheidet; erhitzt man stärker, so bildet sich unter Wasserstoffentwickelung Angelicasäure:

$$\underset{\text{Angelica-aldehyd.}}{C_5H_8O} + KHO = \underset{\text{Angelicasaures Kalium.}}{C_5H_7KO_2} + 2H.$$

Weingeistiges Kali zerlegt den Angelicaaldehyd ohne Wasserstoffentwickelung in Angelicasäure und wahrscheinlich Angelicaalkohol, $C_5H_{10}O$. (Strecker.)

§. 218. Leinölsäure, $C_{16}H_{28}O_2$. — Sie wurde zuerst von Schüler (Ann. 101, 252) genauer untersucht. — Leinöl wird verseift und die Seife nach dem Aussalzen in Wasser gelöst und mit Chlorcalcium gefällt; das niederfallende Kalksalz wird ausgewaschen und ausgepresst, mit Aether ausgezogen, der ätherische Auszug mit Salzsäure zersetzt und die abgehobene ätherische Lösung im Wasserstoffstrome bei möglichst niedriger Temperatur destillirt. Es bleibt gelbe Leinölsäure zurück, die zur vollständigen Reinigung in Ammoniak gelöst und mit Chlorbarium gefällt wird; den Niederschlag löst man in Aether, aus dem sich leinölsaures Barium allmälig in kleinen Körnern absetzt, welches endlich wieder mit Aether und Salzsäure zerlegt wird. — Die Leinöl-

säure ist dünnflüssig, schwach gelb gefärbt, schmeckt zuerst milde, kratzt aber hinterher im Schlunde, besitzt das spec. Gew. 0,9206 bei 14⁰, wird nicht fest bei — 18⁰. An der Luft nimmt sie Sauerstoff auf und wird zäh und dickflüssig; auch salpetrige Säure macht sie dickflüssig, ohne dass sich aber Krystalle abscheiden.

Vielleicht finden sich in den anderen trocknenden Oelen — Hanföl, Mohnöl, Madiaöl — mit der Leinölsäure homologe Säuren.

§. 219. Ricinusölsäure, $C_{18}H_{34}O_3$. — Diese Säure wurde vorzüglich von Saalmüller (Ann. 64, 108) und Svanberg und Kolmodin (J. f. prakt. Ch. 45, 431) untersucht. — Die aus dem Ricinusöl dargestellte Seife wird mit Salzsäure zerlegt und die abgeschiedene ölige Säure mit wenig Weingeist vermischt und auf — 12⁰ abgekühlt, um beigemengte feste Fettsäuren abzuscheiden. Zur vollständigen Reinigung verwandelt man die Ricinusölsäure in das Bleisalz, zieht dieses mit Aether aus und zerlegt es in der ätherischen Lösung mit Salzsäure; die beim Verdunsten des Aethers zurückbleibende Ricinusölsäure wird zuletzt noch in das Bariumsalz übergeführt, das man durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Weingeist reinigt und wieder mit Salzsäure zerlegt. — Die Ricinusölsäure ist ein fast farbloses, geruchloses, scharf schmeckendes Oel, von 0,940 spec. Gew. bei 15⁰; sie krystallisirt bei 0⁰, ist in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löslich, absorbirt aus der Luft keinen Sauerstoff und wird bei der Destillation zersetzt, ohne Sebacylsäure zu liefern. — Die Salze der Ricinusölsäure sind zum Theil in Aether löslich. Das Bariumsalz, $C_{18}H_{33}BaO_3$, krystallisirt aus Weingeist in Blättchen.

Ricinusölsäure-Aethyläther, $C_{18}H_{33}(C_2H_5)O_3$, ist ein gelbliches, nicht unzersetzt flüchtiges Oel, das sich bei Behandlung der weingeistigen Lösung der Ricinusölsäure (oder des Ricinusöls) mit Salzsäuregas bildet.

Ricinolamid, $\left.\begin{matrix} C_{18}H_{33}O_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$. — Das mit Ammoniak gemischte Ricinusöl erstarrt nach einigen Wochen zu farblosen Warzen dieser Verbindung; sie schmilzt bei 66⁰, löst sich in Weingeist und Aether, nicht in Wasser, und wird von Säuren schon in der Kälte unter Abscheidung von Ricinusölsäure zersetzt. (Bouis, Ann. 80, 303.)

Ricinelaidinsäure, $C_{18}H_{34}O_3$. — Sie entsteht aus der Ricinusölsäure bei Behandlung mit salpetriger Säure, krystallisirt in concentrisch vereinigten Nadeln, schmilzt bei 50⁰, kann zum Theil unzersetzt sublimirt werden, und löst sich in jedem Verhältniss in absolutem Alkohol und Aether. — Das Bariumsalz, $C_{18}H_{33}BaO_3$, ist ein weisses Pulver. — Der Aethyläther, $C_{18}H_{33}(C_2H_5)O_3$, bildet Krystalle, die bei + 16⁰ schmelzen, sich ziemlich in kaltem, sehr leicht in kochendem Alkohol lösen. (Playfair, Ann. 60, 322.)

Dreisäurige Alkohole $\left.\begin{matrix}C_n H_{n-1}\\ H_3\end{matrix}\right\} O_3$.

Glycerine.

§. 220. Aus einem Kohlenwasserstoff $C_n H_{2n+2}$, z. B. $C_3 H_8$, entsteht durch Substitution von 1 At. H durch Br das Bromür eines einsäurigen Alkohols: $\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{C_3} H_7\\ Br\end{matrix}\right\}$ = Propylbromür; durch Substitution von 2 At. H durch Br das Bromür eines zweisäurigen Alkohols: $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{C_3} H_6\\ Br_2\end{matrix}\right\}$ = Propylglycolbromür; durch Substitution von 3 At. H durch Br muss sich das Bromür eines dreisäurigen Alkohols bilden, und in der That ist aus der Verbindung $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{C_3} H_5\\ Br_3\end{matrix}\right\}$ das Glycerin dargestellt.

Von den dreisäurigen Alkoholen ist nur das Glycerin, $\left.\begin{matrix}C_3 H_5\\ H_3\end{matrix}\right\} O_3$, dessen zusammengesetzte Aether die meisten der in der Natur vorkommenden Fette ausmachen und das sich aus diesen Fetten leicht abscheiden lässt, ausführlicher untersucht. Ferner ist ein Derivat des Aethylglycerins, $\left.\begin{matrix}C_2 H_3\\ H_3\end{matrix}\right\} O_3$, künstlich dargestellt, und vielleicht gehören mehrere schon früher beschriebene Verbindungen zur Gruppe dieser Alkohole.

Welche von den Chlorüren und Bromüren der allgemeinen Formel $\left.\begin{matrix}C_n H_{2n-1}\\ Cl_3\end{matrix}\right\}$ die eigentlichen Chlorüre oder Bromüre der Glycerine sind, kann erst in wenigen Fällen ausgemacht werden, denn es sind häufig mehrere isomerische Verbindungen bekannt. Im §. 152 sind z. B. mehrere Bromüre $\left.\begin{matrix}C_3 H_5\\ Br_3\end{matrix}\right\}$ aufgeführt, von welchen nur das bei 180° siedende und bei Einwirkung des Phosphorbromids auf Glycerin entstehende als das eigentliche Bromür des Glycerins betrachtet werden kann; nichts desto weniger können aber auch die damit isomerischen Verbindungen in Glycerin übergeführt werden, wie Wurtz (Ann. 102, 339) gezeigt hat. — Vielleicht sind Chloroform, Bromoform und Jodoform das Chlorür, Bromür und Jodür des Methyl-Glycerins und die aus dem Chloroform durch Einwirkung des Natriumäthylats erhaltene Verbindung (§. 75) ist der Aethyläther des Methylglycerins: $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{C} H\\ (C_2 H_5)_3\end{matrix}\right\} O_3$.

Die der ganzen Gruppe der dreisäurigen Alkohole gemeinsamen Eigenschaften können mit der Wahrscheinlichkeit, welche durch die Homologie bedingt wird, aus den Eigenschaften des (Propyl-)Glycerins abgeleitet werden.

§. 221. Methyl-Glycerin, $\left.\begin{matrix}CH\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$, ist in isolirter Form unbekannt. (S. oben.)

Aethyl-Glycerin, $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$. — Die Essigsäureverbindung des in freiem Zustande noch nicht bekannten Aethyl-Glycerins wurde von Wurtz (Ann. 100, 115 u. 119) als Nebenproduct bei Darstellung des Essigsäure-Glycoläthers aus essigsaurem Silber und Aethylenjodür, $C_2H_4J_2$, erhalten und verdankt ihre Entstehung vielleicht einer Verunreinigung des letztern mit $C_2H_3J_3$. Wird nach beendigter Reaction das Flüchtige vom Jodsilber abdestillirt und das Destillat rectificirt, so bleibt über 250° ein ölartiges Liquidum im Destillationsgefässe, das $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\(C_2H_3O)_3\end{matrix}\right\}O_3$ zusammengesetzt ist.

Die Verbindungen $C_2H_3Cl_3$ — Chlorelaylchlorür (§. 152) und Bichloräthylchlorür (§. 75) — und $C_2H_3Br_3$ — Bromelaylbromür (§. 152) — sind vielleicht Chlorüre und Bromüre des Aethyl-Glycerins oder wenigstens lässt sich das letztere aus ihnen darstellen.

Propylglycerin, Glycerin, $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$. — Es wurde 1779 von Scheele bei Bereitung des Bleipflasters entdeckt und 1857 von Wurtz (Ann. 102, 339) aus $C_3H_5Br_3$ (Dreifach-Bromallyl) künstlich dargestellt. Am ausführlichsten untersucht wurde das Glycerin von Chevreul, Pelouze (Ann. 19, 210; 20, 46) und in neuerer Zeit von Berthelot und Luca. — Das Glycerin findet sich in den meisten Fetten in Form zusammengesetzter Aether und entsteht in geringer Menge bei der geistigen Gährung. (Pasteur, Ann. 106, 338.)

Man bereitet aus Oel (9 Th.) und Bleiglätte (5 Th.) durch Erwärmen unter Zusatz von etwas Wasser Bleipflaster, knetet dieses unter Wasser aus, leitet durch die wässrige Flüssigkeit Schwefelwasserstoff und verdunstet das Filtrat im Wasserbade zum Syrup. — Als Nebenproduct wird es bei der Stearinkerzenfabrikation gewonnen: Die Fette verseift man mit Kalk, dampft die von der Kalkseife getrennte braune Flüssigkeit ein und erhitzt den Syrup auf 120° bis 130°; man löst ihn darauf in dem vierfachen Volumen starken Weingeists, lässt bis zur Klärung stehen, filtrirt, entfernt aus dem Filtrat durch Destillation den Weingeist, löst den Rückstand in Wasser und digerirt ihn mit Bleioxyd, welches eine eigenthümliche Säure als basisches Bleisalz abscheidet; aus dem Filtrat entfernt man das Blei mit Schwefelwasserstoff, entfärbt die noch gelbe Flüssigkeit mit Thierkohle und verdampft im Vacuum über Schwefelsäure oder im Wasserbade. — Bei der jetzt häufig ausgeführten Zerlegung der Fette mit überhitztem Wasserdampfe gewinnt man eine wässrige Glycerinlösung, auf welcher die fetten Säuren schwimmen. — Wurtz (l. c.) mischte 115 Gr. Dreifach-Bromallyl mit 205 Gr. essigsaurem Silber und dem fünffachen Volumen Eisessig, erhitzte 8 Tage auf 120° bis 125°, brachte die Masse auf ein Filter, wusch das Bromsilber mit Aether aus, erhitzte das Filtrat auf 140°, behandelte den Rückstand mit Aether und Kalk und erhielt beim Verdunsten der ätherischen Lösung 15,5 Gr. eines gelblichen Oels, das zum grössten Theil bei 268° überdestillirte; es war Triacetin, $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\(C_2H_3O)_3\end{matrix}\right\}O_3$, das durch Barytwasser in Essigsäure und Glycerin zerlegt wurde.

Das Glycerin ist ein farbloser (häufig blassgelber), geruchloser, süss schmeckender Syrup, von 1,27 spec. Gew. bei 10°. Es zerfliesst an der Luft, löst sich in Wasser und Weingeist in allen Verhältnissen, aber nicht in Aether; es löst die Alkalien und alkalischen Erden, Bleioxyd, die zerfliesslichen Salze, ferner schwefelsaures Kalium und Natrium, Kupfervitriol, salpetersaures Natrium und Silber, Chlorkalium und Chlornatrium; die mit Glycerin vermischte Lösung des Kupfervitriols giebt mit wenig Kali einen Niederschlag, der sich in mehr Kali mit lasurblauer Farbe löst.

Im luftleeren Raume lässt sich das Glycerin bei etwa 200° überdestilliren; unter dem gewöhnlichen Luftdrucke zersetzt es sich bei der Destillation zum Theil in Kohlensäure, brennbare Gase, Acrolein, brenzliche Producte und Kohle. Wird es mit saurem schwefelsaurem Kalium gemengt und destillirt, so gehen Acrolein, Acrylsäure, schweflige Säure und andere Producte über; ähnlich verhält sich eine Mischung von Glycerin mit concentrirter Schwefelsäure oder Phosphorsäure bei der Destillation. (Redtenbacher, Ann. 47, 113.)

Durch Oxydation lassen sich wahrscheinlich zwei Säuren aus dem Glycerin darstellen:

$$C_3H_8O_3 + 2\,O = C_3H_6O_4 + H_2O;$$

Glycerinsäure.

$$C_3H_8O_3 + 4\,O = C_3H_4O_5 + 2\,H_2O.$$

Von diesen ist nur die erste, die Glycerinsäure, bekannt; die zweite wäre homolog mit der Aepfelsäure, $C_4H_6O_5$. — Vielleicht ist auch noch die Bildung einer dritten Säure möglich nach der Gleichung:

$$C_3H_8O_3 + 6\,O = C_3H_2O_6 + 3\,H_2O.$$

Die Glycerinsäure entsteht aus Salpetersäure und verdünntem Glycerin, welche man mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur mit einander in Berührung lässt. (Debus, Ann. 106, 79. Socoloff, Ann. 106, 75.) Dieselbe Säure entsteht bei freiwilliger Zersetzung des Nitroglycerins. (Warren de la Rue und H. Müller, Ann. 109, 122.)

Mit Platinmohr gemengtes Glycerin verwandelt sich an der Luft unter Abgabe von Kohlensäure in eine syrupartige Säure (Döbereiner), die vielleicht auch Glycerinsäure ist. Beim Kochen mit Salpetersäure entstehen Oxalsäure und Kohlensäure; bei der Destillation mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure Kohlensäure und Ameisensäure.

Beim Erhitzen mit Kalihydrat verwandelt sich das Glycerin zuerst unter Wasserstoffentwickelung in acrylsaures Kalium, das bei stärkerem Erhitzen in essigsaures und ameisensaures Kalium übergeht. (Dumas, Stass und Redtenbacher.)

Das in vielem Wasser gelöste Glycerin verwandelt sich in Berührung mit Hefe bei 20° bis 30° nach mehreren Monaten in Propionsäure. (Redtenbacher, Ann. 57, 174.) Mit Wasser, Kreide und Käse einige Wochen einer Temperatur von 40° ausgesetzt liefert es Weingeist (höch-

stens 10 Proc. des Glycerins) und etwas Buttersäure. (Berthelot, Ann. de Ch. et de Phys. [3.] 50, 346.) — In Berührung mit den zerschnittenen Geweben der Testikel liefert es eine gewisse Menge Zucker. (Vergl. Mannit.) (Berthelot, ibid. p. 369.)

Lässt man Glycerin zu einer kalt gehaltenen Mischung gleicher Volume concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure tropfen und giesst die Lösung in Wasser, so fällt ölförmiges Nitroglycerin nieder; es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, blassgelb, geruchlos, schmeckt süss und gewürzhaft, und verursacht, in kleiner Menge auf die Zunge gebracht, Kopfschmerzen. (Sobrera.) Es zersetzt sich schon beim Trocknen im Vacuum, detonirt häufig beim Erhitzen und durch den Schlag, und liefert bei der Analyse 1 Vol. Stickgas auf 2 Vol. Kohlensäure, weshalb die Zusammensetzung wohl $\text{Є}_3 H_5 (N \Theta_2)_3 \Theta_3$ ist. (Williamson, Ann. 92, 305.)

Das Glycerin löst Jod ohne Zersetzung, zersetzt sich mit Brom unter Wärmeentwickelung, und Wasser scheidet ein unangenehm ätherisch riechendes Oel ab, während es Bromwasserstoff aufnimmt; wird von Chlorgas in mehreren Monaten in Salzsäure und einen Syrup verwandelt, aus dem Wasser, weisse schmelzbare, unangenehm ätherisch riechende Flocken fällen. (Pelouze.)

Mit Chlorwasserstoff gesättigtes Glycerin verwandelt sich bei 36-stündigem Erhitzen auf 100° in Chlorhydrin, $\text{Є}_3 H_7 Cl \Theta_2$. Wird das Glycerin mit dem 12- bis 15fachen Gewicht rauchender Salzsäure 8 Stunden auf 100° erhitzt, so entsteht Dichlorhydrin, $\text{Є}_3 H_6 Cl_2 \Theta$. (Berthelot.) Mit Jodwasserstoff gesättigtes Glycerin 40 Stunden auf 100° erhitzt bildet Jodhydrin, $\text{Є}_6 H_{11} J \Theta_3$. (Berthelot und Luca.) Die Chlorverbindungen des Phosphors wirken ähnlich wie Salzsäure auf Glycerin, es entstehen Chlorhydrin, Dichlorhydrin und Epichlorhydrin, $\text{Є}_3 H_5 Cl \Theta$. — Die beiden Bromverbindungen des Phosphors verhalten sich gegen Glycerin auf gleiche Weise und man hat von den gebildeten Producten die folgenden rein dargestellt: Monobromhydrin, $\text{Є}_3 H_7 Br \Theta_2$, Epibromhydrin, $\text{Є}_3 H_5 Br \Theta$, Dibromhydrin, $\text{Є}_3 H_6 Br_2 \Theta$, Hemibromhydrin, $\text{Є}_6 H_9 Br \Theta_2$; ferner $\text{Є}_{18} H_{27} Br \Theta_7$ (?), eine zwischen 65° und 67° siedende Bromverbindung, eine Verbindung $\text{Є}_6 H_9 Br_2 P$ und Acrolein, $\text{Є}_3 H_4 \Theta$. (Berthelot und Luca, Ann. 101, 67.) — Bei der Mischung gleicher Theile Jodphosphor ($P J_2$) und Glycerin tritt bald heftige Einwirkung ein, wobei sich Propylengas, $\text{Є}_3 H_6$, entwickelt, Wasser und Allyljodür, $\text{Є}_3 H_5 J$, überdestilliren, und unzersetztes Glycerin, Jod, eine jodhaltige organische Verbindung und Sauerstoffverbindungen des Phosphors zurückbleiben. (Berthelot und Luca, Ann. 92, 306.)

Das Glycerin entwickelt beim Erhitzen mit Oxalsäure auf 100° Kohlensäure und der Rückstand (Ameisensäure-Glycerid?) liefert nach Zusatz von Wasser bei der Destillation Ameisensäure. (Berthelot, Ann. 92, 303.)

Entsprechend den übrigen Alkoholen bildet das Glycerin Aether, zusammengesetzte Aether, Verbindungen, die sich vom Typus Salz-

säure ableiten, und zahlreiche Verbindungen, die gemischten Typen angehören.

Aether und Doppeläther.

Man kennt:

$$\underset{\text{Typus.}}{\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3};\quad \underset{\text{Glycerinäther.}}{\left.\begin{matrix}\text{Є}_3H_5\\\text{Є}_3H_5\end{matrix}\right\}\Theta_3},\quad \underset{\text{Diäthylin.}}{\left.\begin{matrix}\text{Є}_3H_5\\(\text{Є}_2H_5)_2H\end{matrix}\right\}\Theta_3}.$$

Zusammengesetzte Aether und Aethersäuren.

Zusammengesetzte Aether der einbasischen Säuren, z. B.:

$$\underset{\text{Typus.}}{\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3};\quad \underset{\text{Acetin.}}{\left.\begin{matrix}\text{Є}_3H_5\\(\text{Є}_2H_3\Theta)H_2\end{matrix}\right\}\Theta_3},\quad \underset{\text{Diacetin.}}{\left.\begin{matrix}\text{Є}_3H_5\\(\text{Є}_2H_3\Theta)_2H\end{matrix}\right\}\Theta_3},\quad \underset{\text{Triacetin.}}{\left.\begin{matrix}\text{Є}_3H_5\\(\text{Є}_2H_3\Theta)_3\end{matrix}\right\}\Theta_3}.$$

Zusammengesetzte Aether mit Radicalen mehrbasischer Säuren, z. B.:

$$\underset{\text{Typus.}}{\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3};\quad \underset{\text{Succinin.}}{\left.\begin{matrix}\text{Є}_3H_5\\(\text{Є}_4\overset{''}{H}_4\Theta_2)H\end{matrix}\right\}\Theta_3},\quad \underset{\text{Benzosuccinin.}}{\left.\begin{matrix}\text{Є}_3H_5\\(\text{Є}_4\overset{''}{H}_4\Theta_2)(\text{Є}_7\overset{'}{H}_5\Theta)\end{matrix}\right\}\Theta_3},\quad \underset{\text{Citromonoglycerin.}}{\left.\begin{matrix}\text{Є}_3H_5\\\text{Є}_6\overset{'''}{H}_5\Theta_4\end{matrix}\right\}\Theta_3}.$$

Aethersäuren des Glycerins:

$$\underset{\text{Typus.}}{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3\\\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}},\quad \underset{\text{Glycerinschwefelsäure.}}{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H_2\\\text{Є}_3H_5\\\overset{''}{\text{Ѕ}}\Theta_2\end{matrix}\right\}\Theta_3\\ H\}\Theta\end{matrix}};\quad \underset{\text{Typus.}}{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3\\\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2\end{matrix}},\quad \underset{\text{Glycerinphosphorsäure.}}{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H_2\\\text{Є}_3H_5\\\overset{'''}{P}\Theta\end{matrix}\right\}\Theta_3\\ H_2\}\Theta_2\end{matrix}}.$$

Bromüre und Verbindungen, die den gemischten Typen Salzsäure und Wasser angehören, z. B.:

$$\underset{\text{Typus.}}{\left.\begin{matrix}H_3\\Br_3\end{matrix}\right\}},\quad \underset{\text{Tribromhydrin.}}{\left.\begin{matrix}\text{Є}_3H_5\\Br_3\end{matrix}\right\}};\quad \underset{\text{Typus.}}{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\\\left.\begin{matrix}H_2\\Br_2\end{matrix}\right\}\end{matrix}},\quad \underset{\text{Dibromhydrin.}}{\begin{matrix}H\}\Theta\\\text{Є}_3H_5\\Br_2\}\Theta\end{matrix}};\quad \underset{\text{Typus.}}{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2\\\left.\begin{matrix}H\\Br\end{matrix}\right\}\end{matrix}},\quad \underset{\text{Monobromhydrin.}}{\begin{matrix}H_2\}\Theta_2\\\text{Є}_3H_5\\Br\}\end{matrix}},\quad \underset{\text{Acetochlorhydrin.}}{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\\text{Є}_2H_3\Theta\\\text{Є}_3H_5\end{matrix}\right\}\Theta_2\\Cl\}\end{matrix}};$$

$$\underset{\text{Typus.}}{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\\\left.\begin{matrix}H\\Br\end{matrix}\right\}\end{matrix}},\quad \underset{\text{Epibromhydrin.}}{\left.\begin{matrix}\text{Є}_3H_5\\Br\end{matrix}\right\}\Theta};\quad \underset{\text{Typus.}}{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\\\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2\\\left.\begin{matrix}H\\J\end{matrix}\right\}\end{matrix}},\quad \underset{\text{Jodhydrin.}}{\begin{matrix}H\}\Theta\\\left.\begin{matrix}\text{Є}_3H_5\\\text{Є}_3H_5\end{matrix}\right\}\Theta_2\\J\}\end{matrix}}.$$

Von den Stickstoffbasen des Glycerins ist nur bekannt:

$$\underset{\text{Typus.}}{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N\\\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2\end{matrix}},\quad \underset{\text{Glyceramin.}}{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\\\text{Є}_3H_5\end{matrix}\right\}N\\H_2\}\Theta_2\end{matrix}}.$$

Von diesen Verbindungen des Glycerins sind zuerst von Pelouze die Glycerinschwefelsäure (1836) und Glycerinphosphorsäure (1845), von Pelouze und Gélis das Butyrin (1843), und später (1853 u. f.) von Berthelot und Luca die übrigen dargestellt. Sie bilden sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in einer Mischung des Glycerins mit der Säure, aber nur in geringer Menge; eine vollständige Vereinigung tritt ein, wenn die Säuren mit dem Glycerin in verschlossenen Gefässen auf 100° oder darüber erhitzt werden; zuweilen hat man auch die Säure mit Glycerin und Schwefelsäure erhitzt. Viele lassen sich darstellen durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in eine Mischung der Säure mit Glycerin. — Die in der Natur vorkommenden Glyceride sind die neutralen Aether, d. h. die, in welchen 3 At. H im Glycerin durch 3 At. eines einbasischen Säureradicals ersetzt sind, z. B. $\left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ (C_{16}H_{31}O)_3 \end{matrix}\right\} O_3$, Tripalmitin.

Die zusammengesetzten Glycerinäther sind entweder flüchtig, oder zersetzen sich bei der Destillation unter Bildung von Acrolein, oder lassen sich auch in geringer Menge im luftleeren Raume unzersetzt verflüchtigen. Von Alkalien werden sie, wie die übrigen zusammengesetzten Aether, unter Wasseraufnahme in die Säure und Glycerin zerlegt; eben so verhalten sie sich gegen concentrirte Salzsäure und gegen Wasser bei einer Temperatur über 100°; mit Alkohol und Chlorwasserstoff entstehen Glycerin und ein Aethyläther der mit dem Glycerin vereinigt gewesenen Säure, und mit Ammoniak bildet sich ein Amid dieser Säure.

§. 222. Glycerinäther, $\left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ C_3H_5 \end{matrix}\right\} O_3$. — Bei Zersetzung des Jodhydrins mit wässrigem Kali bei 100°, welche sehr langsam erfolgt, entstehen Jodkalium, eine dem Glycerin ähnliche oder damit identische Substanz, und eine in Aether lösliche, ziemlich flüchtige Flüssigkeit von der Zusammensetzung des Glycerinäthers. (Berthelot und Luca, Ann. 92, 311.)

Diäthylin, $\left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ (C_2H_5)_2H \end{matrix}\right\} O_3$. — Glycerin, Bromäthyl und überschüssiges Kali werden in zugeschmolzenen Röhren 60 Stunden auf 100° erhitzt; von den nach beendigtem Versuche im Rohre gebildeten beiden Schichten unterwirft man die obere der Destillation und sammelt das bei 191° übergehende Diäthylin für sich. Es ist ein farbloses, ziemlich leicht bewegliches Oel, von schwach ätherartigem, an Pfeffer erinnerndem Geruche und 0,92 spec. Gew.; in Wasser ist es nicht oder wenig löslich. Bei der Destillation mit Schwefelsäure und Buttersäure bildet sich Buttersäure-Aethyläther. (Berthelot, Ann. 92, 303.)

§. 223. Glycerinschwefelsäure, $\left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H_2 \\ C_3H_5 \\ SO_2 \end{matrix}\right\} O_3 \\ \left.\begin{matrix} SO_2 \\ H \end{matrix}\right\} O \end{matrix}\right.$. (Pelouze, Ann. 19, 211.) — Die unter Wärmeentwickelung erfolgende Mischung von 1 Th. Gly-

cerin und 2 Th. Schwefelsäure wird nach dem Erkalten mit Wasser vermischt, mit Kalk neutralisirt und das Filtrat zum Syrup verdunstet; die Krystalle des in der Kälte sich absetzenden Calciumsalzes werden in Wasser gelöst und mit Oxalsäure zerlegt. — Die Lösung ist farblos, geruchlos und sehr sauer, kann aber selbst unter 0° im Vacuum nicht abgedampft werden, ohne dass sich die Glycerinschwefelsäure in Glycerin und Schwefelsäure zersetzt. Die Salze sind alle sehr leicht löslich in Wasser. — Das Calciumsalz, $\text{Ȼ}_3\mathrm{H_7Ca}\text{Ꞩ}\Theta_6$, setzt sich aus der zum Syrup verdunsteten Lösung in bitter schmeckenden Nadeln ab, die sich bei 140° bis 150° unter Entwickelung von Acrolein zersetzen.

Glycerinphosphorsäure, $\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\mathrm{H_2}\\ \text{Ȼ}_3\mathrm{H_5}\\ \mathrm{P}\Theta\end{matrix}\right\}\Theta_3\\ \left.\begin{matrix}\mathrm{H_2}\end{matrix}\right\}\Theta_2\end{matrix}$. (Pelouze, J. f. prakt. Ch. 36, 257.) — Das Glycerin erwärmt sich beim Vermischen mit Phosphorsäureanhydrid oder glasiger Phosphorsäure über 100°, die mit Wasser verdünnte Lösung wird mit kohlensaurem Barium und Barytwasser neutralisirt und aus dem Filtrat mit Schwefelsäure das Barium genau ausgefällt. — Die Lösung der freien Glycerinphosphorsäure lässt sich nicht ohne Zersetzung concentriren. Die Salze sind leicht in Wasser, wenig in Weingeist löslich. — Das Calciumsalz, $\text{Ȼ}_3\mathrm{H_7Ca_2P}\Theta_6$, bildet schneeweisse, perlglänzende Blättchen, die sich erst über 170° zersetzen und leichter in kaltem, als in kochendem Wasser löslich sind. — Das Bleisalz ist unlöslich in Wasser.

Nach Gobley findet sich die Glycerinphosphorsäure im Eigelb.

§. 224. Zur Darstellung der Glyceride, welche flüchtige fette Säure enthalten, erhitzt man die fette Säure und Glycerin, setzt nach dem Erkalten kohlensaures Kalium hinzu, schüttelt mit Aether, verdampft den ätherischen Auszug im Wasserbade und trocknet im Vacuum in erhöhter Temperatur. Alle diese Verbindungen sind von Berthelot untersucht. (Ann. 88, 304; 92, 301.)

Acetin, $\left.\begin{matrix}\text{Ȼ}_3\mathrm{H_5}\\ (\text{Ȼ}_2\mathrm{H_3}\Theta)\mathrm{H_2}\end{matrix}\right\}\Theta_3$. — Glycerin und Eisessig werden 14 Stunden auf 100° erhitzt. Schwach ätherartig riechende Flüssigkeit, von 1,20 spec. Gew., giebt mit dem halben Volumen Wasser vermischt eine klare Lösung, die sich auf Zusatz von mehr Wasser trübt.

Diacetin, $\left.\begin{matrix}\text{Ȼ}_3\mathrm{H_5}\\ (\text{Ȼ}_2\mathrm{H_3}\Theta)_2\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta_3$. — Eisessig wird mit überschüssigem Glycerin auf 200° erhitzt. Eine neutrale, mit 1 Vol. Wasser mischbare Flüssigkeit, von 1,184 spec. Gew.; sie wird bei — 40° dickflüssig und verflüchtigt sich bei 280°.

Triacetin, $\left.\begin{matrix}\text{Ȼ}_3\mathrm{H_5}\\ (\text{Ȼ}_2\mathrm{H_3}\Theta)_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$. — Die vorige Verbindung wird 4 Stunden mit dem 15- bis 20fachen Volumen Eisessig auf 250° erhitzt. — Dreifach-Bromallyl wird mit essigsaurem Silber zersetzt. (§. 221.) In Wasser schwer lösliche Flüssigkeit, von 1,174 spec. Gew. bei 8°, welche bei etwa 268° siedet.

Im Spindelbaumöl (von Evonymus europaeus) kommt ein Acetin vor.

Butyrin, $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\(C_4H_7O)H_2\end{matrix}\right\}O_3$. — Buttersäure wird mit überschüssigem Glycerin 3 Stunden auf 200° erhitzt. Oelartige, bei — 40° nicht dick werdende Flüssigkeit, die mit wenig Wasser eine klare Lösung, mit mehr Wasser eine Emulsion bildet.

Dibutyrin, $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\(C_4H_7O)_2H\end{matrix}\right\}O_3$. — Buttersäure wird mit überschüssigem Glycerin auf 275° oder mit wässriger Buttersäure auf 200° erhitzt. Oelartige Flüssigkeit, von 1,081 spec. Gew.; sie wird bei — 40° etwas dickflüssiger, verflüchtigt sich bei 300°, löst sich etwas in Wasser, und verwandelt sich mit Alkohol und Salzsäure vermischt bei gewöhnlicher Temperatur schon in einigen Stunden in Glycerin und Buttersäure-Aethyläther.

Tributyrin, $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\(C_4H_7O)_3\end{matrix}\right\}O_3$, findet sich in der Butter und wird bei vierstündigem Erhitzen des Dibutyrins mit dem 10- bis 15fachen Gewicht Buttersäure auf 240° erhalten. Ein in Wasser unlösliches Oel, von 1,056 spec. Gew. bei 8°.

Valerin, $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\(C_5H_9O)H_2\end{matrix}\right\}O_3$. — Valeriansäure erhitzt man mit überschüssigem Glycerin 3 Stunden auf 200°. Oeliges Liquidum, von 1,100 spec. Gew., das kleine Mengen Wasser löst, durch Zusatz grösserer Mengen Wasser wieder abgeschieden wird. Salzsäure und Weingeist zersetzen es in der Kälte schon in einigen Stunden in Glycerin und Valeriansäure - Aethyläther.

Divalerin, $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\(C_5H_9O)_2H\end{matrix}\right\}O_3$. — Glycerin wird mit Valeriansäure und wenig Wasser auf 275° erhitzt. Oelartiges Liquidum, bei — 40° dickflüssiger werdend, von 1,059 spec. Gew.

Trivalerin, $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\(C_5H_9O)_3\end{matrix}\right\}O_3$. — Die vorige Verbindung wird 8 Stunden mit dem 8- bis 10fachen Gewicht Valeriansäure auf 220° erhitzt. Oelartige Flüssigkeit, von schwachem und unangenehmem Geruche. — In dem Delphinöl findet sich Trivalerin.

Glyceride der Capronsäure, Caprylsäure und Caprinsäure finden sich in der Butter, dem Cocosnussöl u. s. w., sind jedoch noch nicht isolirt.

Trilaurin (Laurostearin), $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\(C_{12}H_{23}O)_3\end{matrix}\right\}O_3$. — Es kommt in den Früchten der Lorbeeren und den Pichurinbohnen vor. Letztere werden gepulvert und mit kochendem Alkohol ausgezogen; es setzt sich beim Erkalten des Filtrats Trilaurin ab, das durch Waschen mit kaltem und Umkrystallisiren aus heissem Weingeist gereinigt wird. — Weisse, seidenglänzende, sehr kleine Nadeln, häufig zu Sternen gruppirt, leicht in Aether und

kochendem Alkohol, wenig in kaltem Alkohol löslich; sie schmelzen bei 44⁰ bis 46⁰ und erstarren bei 23⁰ zu einer zerreiblichen Masse. (Marsson, Ann. 41, 333. Sthamer, Ann. 53, 390.)

Trimyristin, $\left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ (C_{14}H_{27}O)_3 \end{matrix}\right\} O_3$. — Muskatbutter wird mit kaltem Alkohol digerirt, das Ungelöste so lange zwischen Papier gepresst und aus Aether umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt 31⁰ ist. Seidenglänzende krystallinische Masse, in kochendem Aether in jedem Verhältniss, in kochendem Alkohol weniger löslich. (Playfair, Ann. 37, 152.)

Monopalmitin, $\left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ (C_{16}H_{31}O)H_2 \end{matrix}\right\} O_3$, schmilzt bei 58⁰ und erstarrt wieder bei 45⁰.

Dipalmitin, $\left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ (C_{16}H_{31}O)_2H \end{matrix}\right\} O_3$, schmilzt bei 59⁰ und erstarrt wieder bei 46⁰.

Tripalmitin, $\left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ (C_{16}H_{31}O)_3 \end{matrix}\right\} O_3$, schmilzt bei 60⁰ und erstarrt bei 46⁰. Diese drei Verbindungen werden künstlich dargestellt wie die entsprechenden Stearinverbindungen. — Das Tripalmitin findet sich in den meisten Fetten: Aus dem Palmöl wird es durch starkes Auspressen desselben, mehrmaliges Behandeln des Rückstandes mit kochendem Alkohol und wiederholtes Umkrystallisiren des darin Unlöslichen aus Aether rein dargestellt. — Es bildet kleine Krystalle, die nach dem Schmelzen zu einer halb durchscheinenden, zerreiblichen Masse erstarren, sich kaum in kaltem, etwas mehr in kochendem Alkohol, und in allen Verhältnissen in kochendem Aether lösen. (Fremy, Ann. 36, 44. Stenhouse, Ann. 36, 50.) Nach Duffy (Ann. 84, 297) besitzt es drei Schmelzpunkte — 46, 61,7 und 62,8 — und den Erstarrungspunkt 45,5. (Vergl. Stearin.)

Monostearin, $\left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ (C_{18}H_{35}O)H_2 \end{matrix}\right\} O_3$. — Gleiche Theile Stearinsäure und Glycerin werden 26 Stunden auf 200⁰ erhitzt; nach dem Erkalten nimmt man die über dem überschüssigen Glycerin schwimmende feste Schicht ab, schmilzt sie, setzt etwas Aether und Kalkhydrat zu, erhitzt das Ganze während ¼ Stunde auf 100⁰ und zieht dann mit siedendem Aether aus. — Weisse, zu rundlichen Körnern gruppirte feine Nadeln, die bei 61⁰ schmelzen, bei 60⁰ erstarren, im leeren Raume sich verflüchtigen lassen und in kaltem Aether wenig löslich sind; concentrirte Salzsäure zerlegt sie bei 100stündigem Erhitzen auf 100⁰ in Glycerin und Stearinsäure, mit Alkohol vermischte Essigsäure bewirkt unter denselben Umständen die Zersetzung nicht.

Distearin, $\left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ (C_{18}H_{35}O)_2H \end{matrix}\right\} O_3$. — Gleiche Theile Glycerin und Stearinsäure werden 114 Stunden auf 100⁰ erhitzt und das Product wie das Monostearin gereinigt. Weisse körnige, aus mikroskopischen schiefwinkligen Blättchen bestehende Masse, die bei 58⁰ schmilzt und bei 55⁰

erstarrt. — Dieselbe Verbindung erhält man bei siebenstündigem Erhitzen von Glycerin mit Stearinsäure auf 275⁰, beim Erhitzen von 1 Th. Monostearin mit 3 Th. Stearinsäure auf 270⁰ und 22stündigem Erhitzen von natürlichem Stearin mit überschüssigem Glycerin auf 200⁰.

Tristearin, $\left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ (C_{18}H_{35}O)_3 \end{matrix}\right\} O_3$. — Monostearin wird mehrere Stunden mit dem 15- bis 20fachen Gewicht Stearinsäure auf 270⁰ erhitzt und mit Aether und Kalk wie das Monostearin gereinigt. Es zeigt nach Heintz (Ann. 92, 300) zwei Schmelzpunkte: vorübergehendes Schmelzen bei 55⁰ und dauerndes bei 71⁰,6. Das Tristearin kommt in den meisten Fetten vor, und in der Regel in um so grösserer Menge, je härter sie sind. Talg wird in einem Gefässe mit weiter Oeffnung geschmolzen, dann mit dem gleichen Gewicht Aether vermischt und nach dem Verschluss des Gefässes tüchtig geschüttelt; nach dem Entfernen der flüssigen Masse wiederholt man mit dem Rückstande die Operation, bis dieser nach dem Erkalten die Consistenz von Schweineschmalz hat, presst sie zwischen Papier und unterwirft sie mehreren Krystallisationen aus Aether. Das Stearin krystallisirt in pulverisirbaren Blättchen, die nach dem Schmelzen zu einer wachsähnlichen Masse erstarren, in der Kälte in Alkohol und Aether wenig, in der Wärme leicht löslich sind. Duffy (Ann. 84, 291) erhielt nach der zweiunddreissigsten Krystallisation bei 64⁰,2 schmelzendes Stearin. Hinsichtlich des Schmelzpunktes führt dieser Chemiker folgende Beobachtungen an: Bei 63⁰ schmelzendes Stearin erstarrt etwa 2⁰ unter diesem Schmelzpunkte wieder, wenn es nur 1⁰ oder 2⁰ über denselben erhitzt wurde; dagegen 12⁰,2 bis 12⁰,8 unter diesem Schmelzpunkte, wenn es 4⁰ oder mehr über denselben (63⁰) erhitzt wurde. Das 12⁰,2 unter seinem Schmelzpunkte erstarrte Stearin wurde wieder durchsichtig und schmolz, wenn es um 1⁰ über den Erstarrungspunkt erwärmt wurde, wurde aber bei gleichbleibender oder steigender Temperatur wieder undurchsichtig. Das bei 63⁰ schmelzende Stearin ist eine Modification, das 4⁰ über seinen Schmelzpunkt erhitzte und dann 12⁰ unter demselben erstarrte, schon bei 53⁰,6 schmelzende Stearin die zweite Modification; ist diese zweite wieder erstarrt, so ist sie in die erste mit dem Schmelzpunkte bei 63⁰ übergegangen. Das nur 1⁰ bis 2⁰ über seinen Schmelzpunkt (63⁰) erhitzte Stearin, welches 1⁰ bis 2⁰ unter demselben allmälig erstarrt, ist in eine dritte Modification verwandelt, die bei 66⁰,5 schmilzt; letztern Schmelzpunkt besitzt das aus Aether krystallisirte Stearin. An diesem Stearin sind also drei Modificationen beobachtet: Erste: Schmelzpunkt 51⁰, zweite: Schmelzpunkt 63⁰, dritte: Schmelzpunkt 66⁰,5. — Bei sehr reinem Stearin, dessen erste Modification bei 52⁰ und dessen dritte bei 69⁰,7 schmolz, liess sich die zweite Modification schwierig erhalten; es zeigte jedoch Schmelzung, wenn es bei 52⁰ zum Schmelzen und Erstarren gebracht und dann rasch auf 65⁰,5 erhitzt wurde. — Bei Ausdehnungsversuchen mit dem Stearin (welches bei 50⁰ vorübergehend durchsichtig wurde — erste Modification —, bei 60⁰ dauernd schmolz — zweite Modification —) beobachtete Kopp (Ann. 93, 193), dass es bis 50⁰ sich stetig ausdehnte, bei 50⁰ aber zusammenzog und dann erst wieder bei Erhöhung der Temperatur sich ausdehnte.

Monoarachin, $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\(C_{20}H_{39}O)H_2\end{matrix}\right\}O_3$. — Glycerin und Arachinsäure werden 8 Stunden auf 180° erhitzt. Es scheidet sich aus kochendem Aether in kleinen Körnern ab.

Diarachin, $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\(C_{20}H_{39}O)_2H\end{matrix}\right\}O_3$. — Vorige Verbindung wird mit Arachinsäure und wenig Wasser 8 Stunden auf 200° bis 230°, oder Glycerin und Arachinsäure 6 Stunden auf 200° bis 230° erhitzt. Schwer löslich in kochendem Aether, woraus es sich in feinen Körnern absetzt, die unter dem Mikroskop kaum Krystalle erkennen lassen; es schmilzt bei 75°.

Triarachin, $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\(C_{20}H_{39}O)_3\end{matrix}\right\}O_3$. — Diarachin wird mit dem 15- bis 20fachen Gewicht Arachinsäure 8 bis 10 Stunden auf 200° bis 220° erhitzt. Es gleicht den vorigen Verbindungen.

Monolein, $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\(C_{18}H_{33}O)H_2\end{matrix}\right\}O_3$. — Mit Glycerin auf 200° erhitzte Oelsäure liefert diese Verbindung als ölige, bei + 15° fest werdende Flüssigkeit, von 0,947 spec. Gew. Sie wird von Bleioxyd nur langsam verseift. Dieselbe Verbindung entsteht bei anhaltendem Erhitzen des Oelsäureäthers mit Glycerin, oder mit Glycerin und Salzsäure auf 100°.

Diolein, $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\(C_{18}H_{33}O)_2H\end{matrix}\right\}O_3$. — Monolein wird mit Oelsäure, oder Triolein mit Glycerin 22 Stunden auf 200° erhitzt; es beginnt bei + 15° zu krystallisiren und hat bei 21° das spec. Gew. 0,921.

Triolein, $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\(C_{18}H_{33}O)_3\end{matrix}\right\}O_3$. — Glycerin wird mit dem gleichen Gewicht Oelsäure auf 200° erhitzt, das gebildete Glycerid abgegossen und noch 4 Stunden mit dem 15- bis 20fachen Gewicht Oelsäure auf 240° erhitzt; man behandelt die Masse mit Kalk und Aether, entfärbt mit Thierkohle, concentrirt und vermischt mit dem achtfachen Volumen Weingeist, welcher das Triolein fällt; es wird im Vacuum getrocknet. — Bei + 10° noch ölige Flüssigkeit.

Um das in den Oelen vorkommende Triolein von Stearin, Palmitin u. s. w. zu trennen, wird ein Pflanzenöl, z. B. Olivenöl, mit concentrirter Kalilauge gelinde erwärmt, welche dann nur das Stearin u. s. w., nicht das Olein, verseift; man giesst durch Leinwand und hebt das Olein von der alkalischen Flüssigkeit ab. Es ist farblos, ohne Geruch und Geschmack, besitzt das spec. Gew. 0,90 bis 0,92, wird schwieriger verseift als die übrigen Glyceride, liefert bei trockner Destillation unter anderen Producten Acrolein und Sebacylsäure, oxydirt sich allmälig an der Luft und wird von salpetriger Säure in das isomerische Elaidin verwandelt.

Elaidin. — Von Poutet wurde 1819 beobachtet, dass Olivenöl in Berührung mit salpetersaurem Quecksilber(oxydul) fest werde; Bou-

det fand darauf, dass diese Erscheinung von Einwirkung der salpetrigen Säure herrühre. Nach Meyer (Ann. 35, 174) erhält man ziemlich reines Elaidin, wenn mit salpetriger Säure behandeltes Olivenöl in Aether gelöst und der unter 0° aus der ätherischen Lösung abgeschiedene Niederschlag mit Aether gewaschen wird. Es gleicht dem Stearin, schmilzt bei 32°, löst sich kaum in Alkohol, leicht in Aether.

Ricinelaidin, $\left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ (C_{18}H_{34}O_2)_3 \end{matrix}\right\} O_3$. — Ricinusöl wird bei Behandlung mit salpetriger Säure nach einiger Zeit fest und scheidet sich aus der Lösung in Aether in undurchsichtigen Körnern ab, die nicht krystallinisch sind, bei 62° bis 66° (Boudet) oder bei 43° (Playfair, Ann. 60, 322) schmelzen, nach Oenanthol riechen, sich leicht in Alkohol und Aether lösen, beim Verseifen Glycerin und Ricinelaidinsäure und bei der Destillation Oenanthol liefern.

Von Glyceriden mit mehrbasischen Säureradicalen sind nur wenige dargestellt. (Van Bemmelen, Centralbl. 1856, 945. Jahresber. 1858, 434.)

Succinin, $\left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ (C_4\overset{\prime\prime}{H_4}O_2)H \end{matrix}\right\} O_3$. — Gleiche Theile Bernsteinsäure und Glycerin werden mehrere Stunden auf 200° bis 220° erhitzt. Schwarzbraune harte, in Wasser, Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff unlösliche Masse; beim Kochen mit Wasser und Bleioxyd wird sie in Bernsteinsäure und Glycerin zerlegt. — Das letzte Atom typischen Wasserstoffs kann ersetzt werden, wenn man Bernsteinsäure, Benzoesäure und Glycerin auf 200° erhitzt und das Product mit Benzoesäure wiederholt dieser Temperatur aussetzt. Das so erhaltene Benzosuccinin, $\left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ (C_4H_4O_2)(C_7H_5O) \end{matrix}\right\} O_3$, ist eine zähe, schwarzbraune Masse, die beim Kochen mit Kali sich zersetzt und eine Lösung liefert, in der sich Benzoesäure und Bernsteinsäure nachweisen lassen. Wird ein Gemenge gleicher Molecüle Bernsteinsäure und Glycerin nun auf 160° erhitzt, bis eine homogene geschmolzene Masse entstanden ist, so ist das Product ein brauner, in Wasser löslicher und mit Basen Salze bildender Syrup, die Glycerin-Bernsteinsäure. Mit Blei bildet sie ein leicht lösliches Salz, das beim Verdunsten der Lösung im Vacuum als leicht zersetzbare schleimige Masse bleibt.

Glycerin-Monoweinsäure, $\left.\begin{matrix} H_2 \\ C_3H_5 \\ C_4\overset{\prime\prime}{H_4}O_4 \\ H \end{matrix}\right\} O_4$. — Eine einbasische Säure, welche bei 40stündigem Erhitzen gleicher Theile Glycerin und Weinsäure auf 100° entsteht. — Das Calciumsalz, $C_7H_{11}CaO_8$, und Bariumsalz, $C_7H_{11}BaO_8$, sowie Blei-, Silbersalz u. s. w., sind leicht löslich in Wasser und werden mit der Zeit von demselben zersetzt.

Glycerin-Diweinsäure, $\left.\begin{matrix} H \\ C_3 H_5 \\ (C_4 H_4 O_4)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_5$. — Gleiche Theile Glycerin und Weinsäure werden mit wenig Wasser auf 100⁰ erhitzt; das Product ist eine zweibasische Säure.

Glycerin-Epidiweinsäure, $\left.\begin{matrix} C_3 H_5 \\ (C_4 H_4 O_4)_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_4$. — Einbasische Säure, bei sehr langem Erhitzen der Weinsäure mit Glycerin auf 100⁰ entstehend.

Glycerin-Triweinsäure, $\left.\begin{matrix} H \\ C_3 H_5 \\ (C_4 H_4 O_4)_3 \\ H_4 \end{matrix}\right\} O_7$. — Beim 30stündigen Erhitzen von 1 Th. Glycerin mit 20 Th. Weinsäure auf 140⁰ entsteht diese vierbasische Säure. (Desplats, Centralbl. 1859, 851.)

Citromonoglycerin, $\left.\begin{matrix} C_3 H_5 \\ C_6 H_5''' O_4 \end{matrix}\right\} O_3$, wird bei 20stündigem Erhitzen von 1 Mol. Citronensäure mit etwas mehr als 1 Mol. Glycerin auf 160⁰ als lichtgelbe glasige, in Wasser unlösliche Masse gewonnen, die bei Behandlung mit Alkalien wieder Glycerin und Citronensäure liefert. — Citronensäure mit überschüssigem Glycerin mehrere Stunden auf 160⁰ bis 170⁰ erhitzt lässt einen gelbbraunen Rückstand, der durch Vereinigung mehrerer Molecüle Glycerin mit 1 Mol. Citronensäure entstanden zu sein scheint.

§. 225. Monochlorhydrin, $C_3 H_5 \left\{\begin{matrix} H_2 \\ \\ Cl \end{matrix}\right. \Big\} O_2$. — Mit Chlorwasserstoff gesättigtes Glycerin wird 36 Stunden auf 100⁰ erhitzt, die Flüssigkeit nach dem Sättigen mit Soda mit Aether geschüttelt, der beim Verdunsten der ätherischen Lösung bleibende Rückstand destillirt und das bei 227⁰ übergehende Monochlorhydrin nochmals mit Aether und Kalk behandelt. Neutrales, erfrischend und ätherisch riechendes Oel, von süssem, dann stechendem Geschmacke, mit Wasser und Aether mischbar und von 1,31 spec. Gew.; von Bleioxyd wird es langsam zersetzt. (Berthelot, Ann. 88, 311.)

Dichlorhydrin, $C_3 H_5 \left\{\begin{matrix} H \\ \\ Cl_2 \end{matrix}\right. \Big\} O$. — Glycerin mit dem 12- bis 15fachen rauchender Salzsäure vermischt wird 8 Stunden auf 100⁰ erhitzt und weiter wie bei Darstellung des Monochlorhydrins verfahren. — Es ist ein ätherisch riechendes Oel, das sich mit Aether mischt, mit Wasser eine Emulsion bildet, das spec. Gew. 1,37 besitzt, bei 178⁰ siedet und mit Kali vermischt schon in der Kälte Chlorkalium abscheidet. (Berthelot, Ann, 92, 302.)

Epichlorhydrin, $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\ Cl\end{matrix}\right\}\Theta$. — In mit Salzsäuregas gefüllte Ballons bringt man etwas Dichlorhydrin, verschliesst sie vor der Lampe, erhitzt 72 Stunden auf 100°, neutralisirt mit Kali und destillirt. — Oder man löst das Dichlorhydrin in dem 15- bis 20fachen Volumen rauchender Salzsäure, erhitzt 15 Stunden auf 100° und destillirt nach der Neutralisation mit Kalk. — Dünnflüssiges, nach Chloräthyl riechendes Oel, dessen spec. Gew. 1,2 bis 1,3 ist und das zwischen 120° und 130° siedet. (Berthelot, Ann. 101, 67.)

Diese drei Verbindungen entstehen auch aus Glycerin und den Chlorverbindungen des Phosphors.

Zur Darstellung der Bromüre des Glycerins benutzten Berthelot und Luca (Ann. 101, 68) die Bromverbindungen des Phosphors: In einen gut abzukühlenden Kolben bringt man zu 500 Gr. Glycerin nach und nach 500 bis 600 Gr. flüssigen Bromphosphor, lässt 24 Stunden stehen und destillirt dann vorsichtig aus einer tubulirten Retorte, bis der Rückstand anfängt sich aufzublähen und zu verkohlen; die kalt gehaltene Vorlage muss mit einem Kalilauge enthaltenden Gefässe communiciren und wegen der entweichenden Acroleindämpfe die Destillation unter einem gut ziehenden Schornsteine ausgeführt werden. In der Vorlage sammelt sich eine wässrige Schicht und ein Oel; man sättigt mit Kalkhydrat, hebt die wässrige Schicht ab, schüttelt diese mit Aether und verdunstet den ätherischen Auszug, der einen Rückstand, *A*, hinterlässt.

Das Oel, *B*, wird einige Stunden mit Kalistücken behandelt.

Der Rückstand in der Retorte wird in Wasser vertheilt, mit kohlensaurem Kalium übersättigt, mit Aether geschüttelt, der filtrirte ätherische Auszug im Wasserbade verdunstet und zuletzt auf 100° erhitzt; es bleibt ein Rückstand, *C*.

A enthält die flüchtigsten Substanzen und Epibromhydrin;
B enthält vorzüglich Epibromhydrin, Dibromhydrin und etwas Hemibromhydrin;
C enthält Dibromhydrin, Monobromhydrin und andere Substanzen.

Die verschiedenen Producte werden wiederholt fractionirt destillirt und die bei derselben Temperatur übergehenden Substanzen vereinigt. Das, was bei gewöhnlichem Luftdrucke bei 240° nicht siedet, wird im leeren Raume destillirt und daraus bei 120° bis 160° vorzüglich Dibromhydrin, bei 160° bis 200° eine Verbindung $C_6H_9Br_2P$ und Monobromhydrin, und bei 200° bis 220° syrupartige, nicht zu trennende Verbindungen gewonnen. Im Rückstande bleibt ein dicker Syrup und eine schwarze krystallinische Substanz: $C_{18}H_{27}Br\Theta_7$.

Monobromhydrin, $\left.\begin{matrix}H_2\\ C_3H_5\\ Br\end{matrix}\right\}\Theta_2$. — Neutrale, ölartige, in Aether lösliche Flüssigkeit, die beim Erhitzen an der Luft sich zersetzt, im luftverdünnten Raume bei etwa 180° siedet und bei 112stündigem Erhitzen mit wässrigem Kali auf 100° Bromkalium und Glycerin liefert.

Dibromhydrin, $\left.\begin{matrix}H\\ C_3H_5\\ Br_2\end{matrix}\right\}\Theta$. — Aetherisch riechende, in Aether lösliche, bei 219° siedende Flüssigkeit, von 2,11 spec. Gew. bei 18°. Gegen Kali verhält sie sich wie das Monobromhydrin.

Epibromhydrin, $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\ Br\end{matrix}\right\}\Theta$. — Aetherisch riechende Flüssigkeit, die bei 138° siedet und bei 14° das spec. Gew. 1,615 besitzt. Mit wässrigem Kali erhitzt giebt es Bromkalium und Glycerin, mit feuchtem Silberoxyd erhitzt Bromsilber und Glycerin.

Tribromhydrin, $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\ Br_3\end{matrix}\right\}$. — Eine Mischung von Dibromhydrin und Epibromhydrin mit Phosphorsuperbromid wird destillirt und das Destillat nach dem Waschen mit Wasser rectificirt; bei 175° bis 180° geht das Tribromhydrin als schwere, an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit über, die durch Wasser allmälig zersetzt wird. — Bei 210° erhält man aus derselben Mischung eine andere Verbindung, $C_3H_7Br_3\Theta \left(\left.\begin{matrix}C_3H_5\\ Br_3\end{matrix}\right\} + H_2\Theta\,?\right)$, die, wie das Tribromhydrin, mit feuchtem Silberoxyd bei 100° Glycerin und Bromsilber liefert.

Andere bei der Destillation des Glycerins mit Bromphosphor resultirende Verbindungen sind:

Eine bei 65° bis 67° siedende, durchdringend dem Allyläther ähnlich riechende, schwere, in Aether, aber nicht in Wasser lösliche, bromhaltige Flüssigkeit. Eine bei 200° siedende, neutrale, in Aether lösliche Flüssigkeit: $C_6H_9Br\Theta_2$ (Hemibromhydrin). Weisse prismatische Krystalle, $C_6H_9Br_2P$, die fast bei derselben Temperatur wie das Monobromhydrin unzersetzt übergehen, häufig aus dem bei 240° bleibenden Rückstande krystallisiren, aus siedendem Aether umkrystallisirt werden können und von kochender Kalilauge nicht bemerkbar zersetzt werden.

Der beim Erhitzen auf 220° im luftleeren Raume in der Retorte bleibende Rückstand lässt nach dem Waschen mit Aether eine in dieser Flüssigkeit selbst beim Sieden nur wenig lösliche schwarze krystallinische Substanz: $C_{18}H_{27}Br\Theta_7$ (?).

Jodhydrin, $\left.\begin{matrix}H\\ C_3H_5\end{matrix}\right\}\Theta\ \left.\begin{matrix}C_3H_5\\ J\end{matrix}\right\}\Theta_2$. — Mit Jodwasserstoffgas gesättigtes Glycerin wird 40 Stunden auf 100° erhitzt und das Product mit Kali und Aether behandelt. Das Jodhydrin ist syrupartig, goldgelb, von 1,783 spec. Gew., löst sich in Aether, in verdünntem Weingeist und löst selbst $\frac{1}{5}$ Vol. Wasser, ist nicht flüchtig und wird von wässrigem Kali in Jodkalium, Glycerinäther und eine dem Glycerin sehr ähnliche oder identische Substanz zersetzt. (Berthelot und Luca, Ann. 92, 311.)

Die Verbindungen, welche sich aus Glycerin und einer andern Säure unter Mitwirkung von Salzsäure bei 100° bilden, gehören den gemischten Typen Wasser und Salzsäure an. Von diesen ist nur das Benzochlorhydrin — ein neutrales Oel — so rein erhalten worden, dass die Analyse der Formel: $\left.\begin{matrix}(C_7H_5\Theta)H\\ C_3H_5\\ Cl\end{matrix}\right\}\Theta_2$ entsprechende Zahlen geliefert hat. Die übrigen sind neutrale, ätherisch riechende Oele, wahrscheinlich zusammengesetzt:

$\left.\begin{matrix}(C_2H_3\Theta)H\\ C_3H_5\\ Cl\end{matrix}\right\}\Theta_2$,	$\left.\begin{matrix}(C_4H_7\Theta)H\\ C_3H_5\\ Cl\end{matrix}\right\}\Theta_2$,	$\left.\begin{matrix}(C_5H_9\Theta)H\\ C_3H_5\\ Cl\end{matrix}\right\}\Theta_2$.
Acetochlorhydrin.	Butyrochlorhydrin.	Valerochlorhydrin.

(Berthelot, Ann. 92, 303.)

§. 226. Glyceramin, $\left.\begin{matrix} H \\ H \\ C_3H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} N \\ O_2 \end{matrix}$. — Das bromwasserstoffsaure Salz dieser Basis bildet sich beim Einleiten von Ammoniakgas in eine Lösung des Dibromhydrins in absolutem Alkohol zugleich mit Bromammonium. Sehr concentrirte Kalilauge scheidet es aus dieser Verbindung als Oel ab, das in Wasser und Aether löslich ist, der wässrigen Lösung aber nicht durch Aether entzogen wird. — Salzsaures Glyceramin zieht aus der Luft Wasser an, löst sich langsam in absolutem Alkohol, schwärzt sich beim Erhitzen und riecht dabei nach verbranntem Horn, und giebt mit Platinchlorid ein in Weingeist lösliches, in kleinen orangefarbenen Körnern anschiessendes Salz, $C_3H_9NO_2, HCl, PtCl_2$.

Wird in reines Dibromhydrin Ammoniakgas geleitet, so erfolgt sogleich krystallinische Ausscheidung, bald tritt Erwärmung und Färbung der Masse ein, und es bilden sich Bromammonium, Wasser und eine in Wasser, Aether, Alkohol und Essigsäure unlösliche amorphe Substanz: $C_6H_{12}BrNO_2 \left[\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ C_3H_5 \end{matrix}\right\} N, HBr \\ \left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ C_3H_5 \end{matrix}\right\} O_2 \end{matrix} ?\right]$ (Berthelot, Ann. 101, 74).

Natürlich vorkommende Fette.

§. 227. Die in dem Thier- und Pflanzenreich vorkommenden Fette sind in der Regel Gemenge von Glyceriden der Stearinsäure, Palmitinsäure, Oelsäure u. s. w. Bei den Thieren finden sich die Fette im Zellgewebe, namentlich unter der Haut, auf den Muskeln und um die Eingeweide herum in grösserer Menge abgeschieden; bei den Pflanzen finden sie sich fast immer in dem Samen, seltener im Fleisch der Früchte (Oliven). Zur Darstellung aus den thierischen Substanzen werden diese erst möglichst zerkleinert und dann entweder nur mit Wasser, oder besser mit sehr verdünnter Schwefelsäure — welche die das Fett einschliessenden Häute zerstört — erhitzt; das geschmolzene Fett steigt an die Oberfläche und wird abgeschöpft. — Die fetthaltigen Stoffe des Pflanzenreichs werden bei gewöhnlicher Temperatur oder zwischen erhitzten Platten ausgepresst, oder auch die zerquetschten Stoffe mit Wasser gekocht und das Oel abgehoben. — Zu wissenschaftlichen Untersuchungen gewinnt man häufig das Fett aus fettarmen Substanzen durch Ausziehen mit Aether.

Die zur Erleuchtung dienenden Oele müssen von gewissen fremdartigen Stoffen befreit (raffinirt) werden, welche eine Verkohlung des Dochtes veranlassen; diese Reinigung wird durch Vermischung mit 2 bis 3 Proc. concentrirter Schwefelsäure und Einleiten von Wasserdämpfen bewerkstelligt; die Schwefelsäure verbindet sich mit den Beimengungen und scheidet sich am Boden des Gefässes als dickflüssige Masse zugleich mit dem Wasser ab.

Die vollkommen reinen Fette sind farblos, ohne Geruch und Geschmack und ohne Reaction auf Pflanzenfarben; gewöhnlich sind sie jedoch etwas gefärbt durch Beimengungen fremder Stoffe und besitzen dann auch Geruch und Geschmack; oder es hat eine theilweise Zersetzung unter Abscheidung von Glycerin und einer fetten Säure stattgefunden und diese, wenn sie zu den flüchtigen gehört, Buttersäure, Capronsäure u. s. w. theilt dem Fette besondern Geruch und saure Reaction mit (Ranzigwerden der Fette); die Consistenz der Fette ist sehr verschieden; einige sind bei — 20° noch flüssig (Leinöl), während andere erst über 80° schmelzen (Zuckerrohrwachs). Auf Zeug, Papier, Holz u. s. w. erzeugen sie eigenthümliche Flecke, sogenannte Fettflecke.

In Wasser sind sie sehr wenig löslich und lösen selbst Wasser auch nur in sehr geringer Menge auf; in kaltem Weingeist sind sie, mit Ausnahme des Ricinusöls, ebenfalls sehr wenig löslich, mehr in heissem Weingeist und leicht in Aether und den flüchtigen Oelen.

Die vollkommen reinen Oele halten sich bei Abschluss der Luft unverändert, viele nehmen jedoch an der Luft Sauerstoff auf und reagiren dann sauer, oder es wirkt nur der Wassergehalt der Atmosphäre ein und bewirkt eine Zerlegung in Glycerin und in fette Säuren; die unreinen Säuren, z. B. die Oele, noch gemengt mit den Stoffen, welche sie im Samen begleiten, zerlegen sich schnell auch in verschlossenen Gefässen in Glycerin und in fette Säuren; die Beimengungen wirken hier wie Fermente. — Eine besondere Classe von Oelen, die sogenannten trocknenden Oele, nehmen an der Luft rasch Sauerstoff auf und werden immer dickflüssiger, zuletzt fest; sie enthalten eine eigenthümliche Oelsäure. (§. 218.)

Die Fette sind nicht ohne Zersetzung flüchtig; die meisten vertragen eine Temperatur von 260° bis 300° ohne sich wesentlich zu verändern, bei stärkerem Erhitzen tritt Sieden und gleichzeitig Zersetzung ein; die Zersetzungsproducte sind: Kohlensäure, gasförmige, flüssige und feste Kohlenwasserstoffe, fette Säuren, wie Stearinsäure, Palmitinsäure, Buttersäure, Essigsäure u. s. w., ferner Sebacylsäure, von Zersetzung der Oelsäure und Acrolein, von Zersetzung des Glycerins herrührend. Bei raschem Erhitzen in verschlossenen Gefässen treten fast nur Gase auf, die mit hell leuchtender Flamme brennen. (Leuchtgas aus Oel.)

Die Oele lösen Schwefel und Phosphor in geringer Menge auf und lassen sich mit Chlorschwefel, Chlorphosphor und Schwefelkohlenstoff mischen. — Von den Alkalien und kohlensauren Alkalien, von den alkalischen Erden und einigen Metalloxyden, wie Bleioxyd und Zinkoxyd, werden die Fette zerlegt in Glycerin und Salze der fetten Säuren. (Seifenbildung und Pflasterbildung.) Mit kaustischem Ammoniak bilden sie Amide. Concentrirte Schwefelsäure mischt sich mit ihnen unter Wärmeentwickelung und Bildung von Glycerinschwefelsäure, Sulfoölsäure u. s. w.; beim Erhitzen tritt schweflige Säure auf.

Die Reaction der concentrirten Salpetersäure mit den Fetten ist so heftig, dass Entzündung eintreten kann; verdünntere Salpetersäure verwandelt sie in die zur Fettsäurereihe gehörigen flüchtigen Säuren, wie Buttersäure, Essigsäure u. s. w., ferner in zweibasische Säuren, von Bernsteinsäure bis Lepargylsäure (§. 197), und in andere Producte. Salpetrige Säure macht viele Oele erstarren, indem sie das Olein in Elaidin überführt. Chlor und Brom entwickeln Chlorwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure und es entstehen Substitutionsproducte; das Brom wirkt energischer auf die Fette, als Chlor. Auch von Jod werden sie verändert.

Fette des Thierreichs. — Sie sind im Allgemeinen Gemenge in verschiedenen quantitativen Verhältnissen von (Tri)Glyceriden der Stearinsäure, Palmitinsäure und Oelsäure; je mehr Olein sie enthalten, desto weniger fest sind sie.

Menschenfett, Rindstalg, Hammeltalg und Schweineschmalz bestehen aus den erwähnten Bestandtheilen.

In der Butter findet sich ausserdem noch Myristin, die Glyceride der Caprinsäure, Caprylsäure, Capronsäure, Buttersäure und wahrscheinlich das Glycerid der Arachinsäure.

In den Fetten der Wallfische und Delphine, des Stockfischs, der Rochen u. s. w. (Thran) kommen häufig ausser den erwähnten noch andere Bestandtheile vor: Valeriansäure im Fett von Delphinus Phocoena, Delphinus Globiceps u. s. w.; Döglingsäure und vielleicht ein Alkohol $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}$ im Oel von Balaena rostrata. — Die meisten dieser Fette enthalten Jod.

Wallrath. — In besonderen Höhlungen im Kopfe einiger Physeterarten, des Delphinus edentulus und Balaena rostrata kommt ein Fettgemisch vor, aus dem beim Erkalten sich Krystalle des Wallraths abscheiden; um ihn vollkommen von den anhängenden Fetten zu befreien, wird er ausgepresst, mit verdünnter

heisser Kalilauge gekocht, mit heissem Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt.

Er besteht aus Blättern, die ohne Geruch und Geschmack sind, bei 53°,5 schmelzen und wieder krystallinisch erstarren, und in absolutem Alkohol, Aether, Terpentinöl und fetten Oelen sich lösen. Bei Luftabschluss sublimirt er bei 360°, rasch erhitzt zerlegt er sich und liefert namentlich Palmitinsäure und Ceten. (§. 155.) Der Hauptbestandtheil des Wallraths ist Palmitinsäure-Cetyläther, dann finden sich darin Stearinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure und wahrscheinlich dem Cetylalkohol homologe Alkohole, das Stethal $C_{18}H_{38}O$, das Methal $C_{14}H_{30}O$ und das Lethal $C_{12}H_{26}O$.

Wässrige Kalilauge zerlegt den Wallrath sehr langsam, weingeistige Kalilösung oder schmelzendes Kalihydrat wirken leicht ein. Salpetersäure wirkt darauf wie auf die übrigen Fette. Der Wallrath wird zur Kerzenfabrikation benutzt.

Bienenwachs. — Es ist ein Secret der Bienen, die es auch wenn sie mit reinem Honig gefüttert werden erzeugen, wodurch also die Ansicht, dass sie es schon fertig gebildet aus den Blüthen aufnehmen, widerlegt wird. Die Bienenzellen presst man zur Entfernung des Honigs aus, schmilzt den Presskuchen mit Wasser um und bleicht das noch gelbe Wachs, indem es gebändert und dem Sonnenlichte ausgesetzt und mit etwas verdünnter Schwefelsäure und Salpeter geschmolzen wird. Die gelbe Farbe rührt von fremdartigen Beimengungen her, während das reine Wachs vollkommen weiss ist. Das Wachs schmilzt bei 60° bis 63° und besteht im Wesentlichen aus der in heissem Alkohol löslichen Cerotinsäure (§. 122) (auch Cerin genannt) und aus dem in heissem Alkohol fast unlöslichen Palmitinsäure-Myricyläther (§. 64) (Myricin). Es ist in den Fetten und flüchtigen Oelen löslich.

Von concentrirter Kalilauge oder weingeistigem Kali wird es verseift; mit Salpetersäure gekocht liefert es dieselben Producte wie die übrigen Fette.

Bei trockner Destillation entwickelt das Wachs Kohlensäure, flüchtige und feste Kohlenwasserstoffe der Formel C_nH_{2n}, und fette Säuren, wie Palmitinsäure, Propionsäure und Essigsäure.

Andaquiewachs kommt von einer Biene, die in den Gebieten des Orinoko und Amazonenflusses sich aufhält. In Amerika wird es zur Bereitung von Lichtern gebraucht. Es gleicht dem gewöhnlichen Bienenwachse im Ansehen; durch kochenden Alkohol soll es sich in drei Bestandtheile zerlegen lassen: in 50 Proc. Palmwachs (Schmelzp. 72°), in 45 Proc. Zuckerrohrwachs (Schmelzp. 82°) und 5 Proc. einer öligen Materie.

Fette des Pflanzenreichs. — Sie enthalten im Allgemeinen die Bestandtheile der Thierfette, doch pflegt das Olein in ihnen vorzuwalten.

Cocosnussöl wird durch Auskochen der zerstossenen Cocosnusskerne gewonnen; es schmilzt bei 20°, erstarrt bei 18° und enthält Glyceride mehrerer festen und flüchtigen Säuren (Capronsäure, Caprylsäure und Rutinsäure). — Palmöl wird durch Auspressen der Frucht von Cocos butyracea oder Avoira Elais gewonnen. Es schmilzt in frischem Zustande bei 27°, der Schmelzpunkt steigt aber mit der Zeit, da ein Zerfallen des Hauptbestandtheils, des Palmitins, in Palmitinsäure und Glycerin stattfindet. — Beide Fette werden vorzüglich zur Seifenfabrikation benutzt.

Cacaobutter. Man stellt sie durch warmes Auspressen oder Auskochen der Cacaobohnen dar; sie ist reich an Stearinsäure.

Das sogenannte Myricinwachs wird aus den Früchten mehrerer Myricinarten durch Auskochen mit Wasser gewonnen; es schmilzt bei 47°,5.

Ocubawachs und Bicuibawachs werden aus den Früchten verschiedener Species von Myristica erhalten; sie schmelzen bei 35° bis 36°,5, sind gelblich und löslich in heissem Alkohol.

Muskatbutter presst man aus den Kernen der Muskatnüsse; der Hauptbestandtheil ist Myristin.

Lorbeernöl wird aus den frischen Lorbeeren gepresst; es besteht zum grossen Theil aus Laurostearin.

Mandelöl. Es wird durch Auspressen der bittern oder süssen Mandeln gewonnen und enthält wenig feste Fettsäuren und erstarrt erst bei — 25°.

Erdnussöl. Aus dem Samen von Arachis hypogea gewinnt man es durch Auspressen; bei — 30° erstarrt es. In diesem Oele hat man die Arachinsäure (§. 122) und Hypogäsäure (§. 216) nachgewiesen.

Benöl. Aus den Benfrüchten (Moringa oleifera) wird es durch Auspressen dargestellt. Es bleibt im Winter flüssig und soll ausser den gewöhnlichen Fettsäuren die Bensäure $C_{22}H_{44}O_2$, die in farblosen Nadeln krystallisirt, bei 76° schmilzt, bei 72° oder 70° wieder erstarrt und deren Aether eine bei 48° bis 49° schmelzende krystallinische Masse ist — und die Moringasäure (§. 216) enthalten.

Rüböl, aus Brassica Rapa und Napus gewonnen, erstarrt einige Grade unter 0°; eine bessere Art Rüböl ist das Kolsaöl, aus Brassica campestris; in letzterem hat man die mit der Erucasäure identische Brassicasäure nachgewiesen.

Senföl aus weissem und schwarzem Senfsamen (Sinapis alba und nigra) enthält die Erucasäure. (§. 216.)

Spindelbaumöl von Evonymus europaeus enthält freie Benzoesäure und Acetin.

Crotonöl, welches aus den Samen von Croton Tiglium durch Auspressen oder Ausziehen mit Alkohol dargestellt wird, enthält die Glyceride der Stearinsäure, Palmitinsäure, Myristinsäure und Laurinsäure, einige Glieder der Oelsäurereihe zwischen $C_{17}H_{32}O_2$ und $C_{10}H_{18}O_2$, die Angelicasäure und Crotonsäure; ferner einen noch nicht isolirten, purgirend wirkenden Stoff und einen harzigen Stoff, das Crotonol, welcher entzündend auf die Haut wirkt. — Das Crotonol, $C_9H_{14}O_2$, wird aus dem Crotonöl durch Schütteln mit weingeistiger Natronlauge bis zur Bildung einer Milch, gelindes Erwärmen, Zusatz von Kochsalzlösung und Fällen der vom aufschwimmenden fetten Oel befreiten Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure in unreinem Zustande als braunes Oel erhalten; es wird in kaltem Weingeist gelöst, mit frischem Bleioxydhydrat bis zum Aufhören der sauren Reaction versetzt und das Filtrat mit Natron und vielem Wasser vermischt, worauf ein klares Oel untersinkt, welches nach dem Lösen in Aether, Schütteln mit Wasser, Verdunsten der ätherischen Lösung im Vacuum reines Crotonol hinterlässt. — Farblose, dem Terpentin ähnliche, zähe Masse ohne Geruch, die sich beim Erhitzen zersetzt, mit keinem Metallsalz Niederschläge giebt, beim Kochen mit Alkalien braune harzartige Stoffe, beim Kochen mit Wasser oder verdünnter Schwefelsäure ein moderartig riechendes, mit Wasserdämpfen sich verflüchtigendes, für sich nicht destillirbares Oel liefert. (Schlippe, Ann. 105, 1.)

Olivenöl gewinnt man aus den fleischigen Theilen der Oliven; die beste Sorte wird durch Auspressen der frischen Früchte gewonnen; durch Anrühren mit heissem Wasser und Auspressen erhält man eine zweite, geringere Sorte; eine dritte Sorte wird durch nochmaliges Auspressen mit Wasser oder aus weniger guten Oliven dargestellt; die vierte und schlechteste Sorte des Olivenöls endlich setzt sich aus dem Wasser ab, welches beim Auspressen der vorhergehenden gedient hat. Das reine Oel ist gelblich, von angenehmem Geschmack und schwachem Geruch; einige Grad unter 0° wird es fest.

Ricinusöl. — Aus dem Samen von Ricinus communis gewinnt man es durch Auspressen. Es ist gelblich oder farblos, sehr dickflüssig, ohne Geruch und von scharfem Geschmack; bei — 18° erstarrt es; an der Luft wird es ranzig und trocknet aus; in einem gleichen Volumen Alkohol und auch in Aether löst es sich leicht. Bei 265° geräth das Ricinusöl ins Sieden und es gehen hauptsächlich Oenanthol, Oenanthylsäure und Acrolein über; ist etwa ein Drittel des Oels in Form dieser Producte verflüchtigt, so bläht sich der Rückstand plötzlich auf und erstarrt nach Entfernung des Feuers zu einer zähen, schwammigen Masse;

diese ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether und giebt beim Kochen mit Kali einen klaren Seifenleim. Beim Erhitzen mit Kalihydrat liefert das Ricinusöl Caprylalkohol, Methylönanthol und der Rückstand enthält sebacylsaures Kalium. — Mit Ammoniak geschüttelt bildet sich allmälig Ricinolamid. — Wird durch die Lösung des Ricinusöls in absolutem Alkohol Salzsäuregas geleitet, so bildet sich der Aether der Ricinusölsäure und Glycerin wird abgeschieden. — Salpetrige Säure macht das Ricinusöl allmälig fest. — Mit Salpetersäure gekocht werden Oenanthylsäure und Säuren der Oxalsäurereihe gebildet; auch beim Kochen mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali entsteht Oenanthylsäure und ausserdem ein neutrales, leicht bewegliches Liquidum (Valeraldehyd?).

Leinöl wird aus dem Leinsamen gewonnen; es ist hellgelb, schmeckt und riecht eigenthümlich, wird bei — 27⁰,5 fest, löst sich in 1,6 Th. Aether, in 5 Th. kochendem und 40 Th. kaltem Alkohol. Es besteht im Wesentlichen aus dem Glycerid einer eigenthümlichen Säure, der *Leinölsäure*. (§. 218.) — Das Leinöl nimmt aus der Luft rasch Sauerstoff auf und trocknet, weshalb man es zur Malerei und Firnissbereitung anwendet. Es trocknet weit rascher, wenn es mit Bleioxyd oder Zinkoxyd erhitzt oder mit basisch essigsaurem Blei geschüttelt wird; diese Substanzen entziehen dem Leinöl fremdartige Beimengungen, die sich am Boden des Gefässes absetzen. — Zur Bereitung der Buchdruckerschwärze wird Leinöl zur gehörigen Dicke eingekocht und dann mit Kienruss vermischt.

Das Wallnussöl aus den Kernen von Juglans regia trocknet schneller als das Leinöl und wird deshalb zur feinern Oelmalerei gebraucht. — Noch andere trocknende Oele sind: das *Hanföl* aus dem Hanfsamen (Cannabis sativa), das zum Brennen, zur Malerei, zu Firnissen und Seife; das *Mohnöl*, aus dem Mohnsamen ausgepresst, das zu Speisen, und das *Madiaöl*, aus dem Samen von Madia sativa, das ebenfalls zu Speisen, zum Brennen und zur Firnissbereitung benutzt wird.

Wachsarten des Pflanzenreichs. — *Chinesisches Wachs* wird in China nach dem Stiche einer Coccusart von mehreren Bäumen secernirt. Es krystallisirt, gleicht dem Wallrath, schmilzt bei 82⁰ und besteht aus Cerotinsäure-Cerylläther.

Palmwachs wird durch Abschaben der Rinde von Ceroxylon Andicola, Schmelzen in Wasser und Auspressen gewonnen. Es ist gelblichweiss, schmilzt bei 72⁰ und löst sich wenig in heissem Alkohol.

Carnaubawachs schwitzt aus den Blättern einer in Brasilien wachsenden Palmart aus. Es löst sich in kochendem Alkohol und Aether und scheidet sich wieder krystallinisch ab, schmilzt bei 83⁰,5 und ist in der Kälte spröde.

Zuckerrohrwachs (Cerosin) überzieht Stamm- und Blattstiele des Zuckerrohrs, insbesondere der violetten Varietät. Aus heissem Alkohol krystallisirt es in feinen Blättchen, die bei 82⁰ schmelzen und in Aether unlöslich sind; es lässt sich pulvern. Durch Behandeln mit Natronkalk lässt sich aus diesem Wachse eine krystallisirende, in Alkohol und Aether wenig lösliche, in Steinöl leicht lösliche Säure (Cerosinsäure, $C_{48}H_{96}O_{3}$?) darstellen, die erst bei 93⁰,5 schmilzt.

Korkwachs wird aus dem Kork mit Aether oder absolutem Alkohol ausgezogen und setzt sich beim Verdunsten der Lösung in gelblichen Nadeln ab. Es wird in kochendem Wasser weich und liefert bei trockner Destillation ein beim Erkalten erstarrendes Oel; von Kalilauge scheint es nicht angegriffen zu werden.

In den Pflanzen ist das Chlorophyll von einem Wachs — das *Blattwachs* — begleitet; es soll bei 83⁰ schmelzen.

§. 228. *Seifen und Pflaster.* — Unter dem Namen *Seife* versteht man im Allgemeinen die zum Waschen benutzten Verbindungen der Alkalien mit fetten Säuren (Palmitinsäure, Stearinsäure, Arachinsäure, Oelsäure u. s. w.). Eine Seife ist um so weicher, je mehr Oelsäure, um so härter, je mehr Stearin-

säure oder Arachinsäure sie enthält; Natronseifen pflegen härter als Kaliseifen zu sein. Man stellt die Seifen dar durch Kochen des Fettes mit Kali- oder Natronlauge, bis vollständige Zersetzung in Glycerin und fettsaures Alkali eingetreten ist, scheidet die Seife durch Zusatz von Kochsalz oder stärkerer Aetzlauge ab und lässt sie in Formen fliessen, worin sie erstarrt und dann zerschnitten wird. — In den südlichen Ländern Europas benutzt man gewöhnlich die geringeren Sorten des Olivenöls und Natronlauge zur Seifenfabrikation; in den nördlichen Ländern thierische Fette, Palmöl, Cocosnussöl u. s. w. und statt der Natronlauge häufig Kalilauge. Eine nicht absichtlich gefärbte Seife ist weiss, in dünnen Scheiben durchscheinend, wird an der Luft nicht feucht, sondern trocknet immer mehr aus, löst sich in Alkohol und wenig Wasser vollkommen auf, damit schäumende Lösungen bildend; durch Zusatz einer grossen Menge Wasser werden aus der Lösung saure (stearinsaure, palmitinsaure u. s. w.) Alkalisalze gefällt; durch leicht lösliche Natriumsalze wird die Seife aus ihrer Lösung wieder abgeschieden; in kalk- und magnesiahaltigem Wasser (hartem Wasser) bringen die Seifen weisse Niederschläge hervor, die Verbindungen der fetten Säuren mit Calcium und Magnesium sind, und nicht eher geht Seife in Lösung (wird schäumend), als bis die Erden vollständig gefällt sind.

Pflaster werden die in Wasser unlöslichen Metallsalze der fetten Säuren genannt. Das gewöhnliche Bleipflaster stellt man durch Erhitzen von 9 Th. Baumöl mit 5 Th. Bleiglätte und etwas Wasser dar; man erhitzt so lange unter häufiger Ersetzung des verdampfenden Wassers, bis eine Probe sich kneten lässt, ohne an den Fingern zu kleben, und entfernt nach dem Erkalten das Glycerin vollständig durch Kneten mit Wasser. Auch ohne Zusatz von Wasser lässt sich das Bleipflaster darstellen, es wird dabei aber ein Theil des Glycerins zersetzt. Das Bleipflaster ist hellgelb, in der Kälte spröde, erweicht in der Wärme und schmilzt zuletzt zu einer durchsichtigen Masse. — Durch Fällen der Seifen mit Metalllösungen stellt man verschiedene andere Pflaster dar.

§. 228a. Glycerinsäure, $\left.\begin{matrix}H\\H\\\overset{\prime\prime\prime}{C_3H_3O}\\H\end{matrix}\right\}O_3$. — Diese Säure wurde 1857 von Debus entdeckt. Nach ihm (Ann. 106, 79) vermischt man Glycerin mit mehr als dem gleichen Volumen Wasser, bringt es in einen Glascylinder und lässt unter das Gemisch eine dem Glycerin gleiche Menge Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. fliessen; bei allmäliger Mischung beider tritt lebhafte Gasentwickelung ein, die nach 5 bis 6 Tagen aufhört. Man verdampft jetzt die saure Flüssigkeit in kleinen Portionen im Wasserbade zur Syrupsconsistenz, verdünnt mit Wasser, neutralisirt mit Kreide, fällt die Calciumsalze mit starkem Alkohol, giesst die überstehende Flüssigkeit ab, behandelt den Niederschlag mit warmem Wasser — welches oxalsaures Calcium ungelöst lässt — und setzt zur filtrirten Flüssigkeit Kalkmilch bis zur alkalischen Reaction. Der Kalk fällt ein schmieriges, nicht krystallisirendes Calciumsalz, das man entfernt, die Flüssigkeit darauf mit Kohlensäure vom überschüssigen Kalk befreit und endlich das Filtrat zur Krystallisation verdunstet. Die anschiessenden Krystalle des glycerinsauren Calciums reinigt man durch Umkrystallisiren und zerlegt sie mit der nöthigen Menge Oxalsäure.

Socoloff (Ann. 106, 95) erhitzt eine Mischung (200 Gr.) gleicher Gewichtstheile Glycerin und Salpetersäure bis sich rothe Dämpfe zeigen, entfernt dann vom Feuer und lässt stehen bis keine Gasblasen mehr aufsteigen, neutralisirt mit Kreide, filtrirt, setzt zum Filtrat so lange Kalkmilch, als dadurch noch ein Niederschlag hervorgebracht wird, behandelt das Filtrat mit Kohlensäure zur Entfernung des Kalks, verdunstet es zur Krystallisation, vermischt nach der Abkühlung mit 1 oder 2 Vol. Weingeist und sammelt die nach 24 Stunden abgeschiedenen Krystalle des glycerinsauren Calciums. — In der Mutterlauge scheint noch ein Aldehyd zu sein.

Die Glycerinsäure krystallisirt nicht, sondern bleibt beim Verdunsten ihrer Lösung als dicker, schwach gelb gefärbter Syrup, der auf 140° erhitzt eine zähe bräunliche, dem arabischen Gummi ähnliche, sehr hygroskopische Masse bildet; sie schmilzt beim Erhitzen auf dem Platinblech und verbrennt mit Flamme; ihre Lösung schmeckt angenehm sauer. Sie löst sich in Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen, aber nicht in Aether.

Beim Erhitzen mit Kalihydrat zerlegt sich die Glycerinsäure in Milchsäure, Oxalsäure, Ameisensäure, Wasser und Wasserstoff:

$$2\,Є_3H_5KΘ_4 + 2\,KHΘ = \underset{\text{Milchsaures Kalium.}}{Є_3H_5KΘ_3} + \underset{\text{Oxalsaures Kalium.}}{Є_2K_2Θ_4} + \underset{\text{Ameisensaures Kalium.}}{ЄHKΘ_2} + H_2Θ + 2\,H_2.$$

Mit Kali geschmolzen entstehen aus der Glycerinsäure Essigsäure, Ameisensäure und Wasser. (Debus und Atkinson, Ann. 109, 227.)

In der Glycerinsäure hat man nur 1 At. H durch Metalle ersetzen können. Alle sind leicht löslich.

Glycerinsaures Ammonium, $Є_3H_5(NH_4)Θ_4$. Zerfliessliche, concentrisch vereinigte, strahlige Krystalle. Die concentrirte Lösung färbt sich beim Kochen. — Saures glycerinsaures Kalium, $Є_3H_5KΘ_4, Є_3H_6Θ_4$. Leicht lösliche, kleine weisse Krystalle. — Glycerinsaures Calcium, $Є_3H_5CaΘ_4 + H_2Θ$. Kleine concentrisch gruppirte Krystalle, aus Tafeln oder Prismen bestehend, leicht in Wasser, nicht in Alkohol löslich, zwischen 110° bis 120° langsam, zwischen 130° bis 140° schnell sein Wasser verlierend, dabei schmelzend und beim Erkalten einen durchscheinenden oder undurchsichtigen Kuchen bildend; auf dem Platinblech erhitzt bläht sich das glycerinsaure Calcium stark auf, färbt sich gelb, riecht nach verbranntem Zucker und verbrennt zuletzt zu grauem kohlensaurem Calcium; im Röhrchen erhitzt entweicht ein gelbes Oel und eine nach Aceton riechende Flüssigkeit, mit Aetzkalk erhitzt entwickelt sich ein heftig riechender Körper. — Glycerinsaures Zink, $2(Є_3H_5ZnΘ_4) + H_2Θ$. Leicht lösliche, lockere Substanz, aus undeutlichen Krystallen bestehend; Schwefelwasserstoff fällt das Zink vollständig aus der Lösung. — Glycerinsaures Blei, $Є_3H_5PbΘ_4$, bildet harte krystallinische Krusten, die leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser löslich sind. — Das Silbersalz zersetzt sich leicht.

Aepfelsäuregruppe.

§. 229. Zu dieser Gruppe gehören drei zweibasische Säuren und ihre Derivate:

$$\underset{\text{Aepfelsäure.}}{Є_4H_6Θ_5}, \quad \underset{\text{Maleinsäure.}}{Є_4H_4Θ_4}, \quad \underset{\text{Fumarsäure.}}{Є_4H_4Θ_4}.$$

Aus der Aepfelsäure lassen sich die beiden anderen Säuren durch Erhitzen darstellen. Homologe Glieder dieser Säuren sind noch unbekannt; eben so wenig kann man einen Alkohol angeben, aus welchem diese Säuren durch Oxydation entständen. Aber mehrere schon im Vorhergehenden beschriebene Säuren entstehen auf eine oder die andere Weise aus ihnen: Durch Gährung hat man Bernsteinsäure, Buttersäure, Milchsäure und Essigsäure aus ihnen dargestellt, bei Oxydation mit chromsaurem Kalium entsteht Malonsäure, beim Schmelzen mit Kalihydrat Oxalsäure und Essigsäure.

In vielen Pflanzen findet sich eine dem Amid der Aepfelsäure isomerische Verbindung, das Asparagin, aus dem durch Einwirkung der salpetrigen Säure Aepfelsäure gebildet wird.

§. 230. Aepfelsäure, $\left.\begin{matrix}C_4H_4O_3\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$. — Sie wurde zuerst von Scheele 1785 in nicht ganz reinem Zustande dargestellt, darauf noch von verschiedenen Chemikern beobachtet, aber ihre Zusammensetzung erst 1832 von Liebig ermittelt.

Man kennt zwei Modificationen der Aepfelsäure, die man nach ihrem Verhalten gegen polarisirtes Licht als optisch wirksame und optisch unwirksame unterscheidet; die optisch unwirksame hat man nur künstlich dargestellt.

Die Aepfelsäure findet sich theils frei, theils an Kalium, Calcium oder Magnesium gebunden sehr verbreitet im Pflanzenreich: in den unreifen Aepfeln, den Vogelbeeren, Johannisbeeren, Stachelbeeren, Pflaumen, Kirschen, Hauslauch u. s. w. — Unreine Aepfelsäure stellt man aus sauren Aepfeln dar, deren ausgepressten Saft man nach der Neutralisation mit Kali mit Bleizucker fällt und den Niederschlag nach dem Auswaschen mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. (Scheele.) — Den ausgepressten, aufgekochten und colirten Saft der nicht ganz reifen Vogelbeeren kocht man mehrere Stunden im kupfernen Kessel mit einer zur Neutralisation nicht vollkommen hinreichenden Menge Kalkmilch, sammelt das als sandiges Pulver abgeschiedene äpfelsaure Calcium, trägt es in ein siedendes Gemisch von 1 Th. Salpetersäure und 10 Th. Wasser so lange es sich löst und reinigt die beim Erkalten der filtrirten Flüssigkeit sich absetzenden Krystalle von saurem äpfelsaurem Calcium durch mehrmaliges Umkrystallisiren; die heisse Lösung dieses Salzes fällt man mit Bleizucker, zerlegt den gewaschenen Niederschlag mit Schwefelwasserstoff und verdampft das Filtrat im Wasserbade. (Hagen, Ann. 38, 257.) — Asparagin liefert bei der Zersetzung mit salpetriger Säure Aepfelsäure. (Piria, Ann. 68, 343.)

Die bis zum Syrup verdampfte wässrige Säure schiesst an einem warmen Orte in farblosen, kugelförmig vereinigten Nadeln an, die an der Luft zerfliessen und auch in Weingeist leicht löslich sind; sie schmelzen bei 100° (Pasteur, 83° Pelouze), verlieren bei 120° nichts am Gewicht, geben dagegen bei 130° schon Wasser ab und zerlegen sich bei 175° bis 180° in Wasser, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid und Fumarsäure:

$$C_4H_6O_5 = \underset{\text{Maleinsäure, Fumarsäure.}}{C_4H_4O_4} + H_2O.$$

Bei raschem Erhitzen bräunt sich die Säure und liefert ausser den genannten Producten noch Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoffe, empyreumatische Oele und Kohle. (Pelouze, Ann. 11, 263.) — Sie entwickelt bei gelindem Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure Kohlenoxyd, wird von kochender Salpetersäure in Oxalsäure übergeführt und giebt bei vorsichtigem Erhitzen mit Kalihydrat Oxalsäure und Essigsäure:

$$C_4H_6O_5 + H_2O = \underset{\text{Oxalsäure.}}{C_2H_2O_4} + \underset{\text{Essigsäure.}}{C_2H_4O_2} + H_2.$$

Saures chromsaures Kalium bildet aus der Aepfelsäure geringe Mengen Malonsäure. (Dessaignes, Ann. 107, 251.)

Brom zersetzt die an Kalium gebundene Säure unter Bildung von Bromoform.

Beim Erhitzen von 1 Mol. Aepfelsäure mit 2 Mol. Phosphorchlorid bis zur beginnenden Bräunung der Masse und Zersetzen derselben mit Wasser bildet sich eine mit Fumarsäure isomerische, vielleicht identische Säure. (Lies-Bodart, Ann. 100, 327.)

Bei der Destillation von 1 Th. äpfelsaurem Calcium mit 4 Th. Phosphorchlorid geht Fumarchlorür über. (Perkin und Duppa, Ann. 112, 26.)

Durch Gährung wird die an Kalk gebundene Aepfelsäure in mehrere andere Säuren zerlegt. Es entstehen Bernsteinsäure, Essigsäure und Kohlensäure (Piria, Ann. 70, 102. Liebig, Ann. 70, 104 u. 363), oder Buttersäure, Kohlensäure und Wasserstoff (Liebig, ibid.), oder zuweilen vorzugsweise Milchsäure. (Kohl, Ann. 78, 252.)

Die wässrige Lösung der Aepfelsäure dreht die Polarisationsebene nach links, $[\alpha] = -5^0$, die Salze derselben drehen sie bald nach rechts und bald nach links. (Pasteur, Ann. 80, 149; 82, 324.)

Optisch unwirksame Aepfelsäure wird mittelst salpetriger Säure aus der optisch unwirksamen Asparaginsäure dargestellt; sie bildet weisse krystallinische Warzen, zerfliesst nicht an der Luft und ist deshalb leichter zum Krystallisiren zu bringen, als die optisch wirksame, schmilzt bei 133^0 und fängt an bei 150^0 sich zu zersetzen. (Pasteur, Ann. 82, 330.)

Die Aepfelsäure fällt nicht Kalk- und Barytwasser, salpetersaures Blei und salpetersaures Silber; in Bleizuckerlösung entsteht ein Niederschlag, der bei Behandlung mit wenig kochendem Wasser schmilzt, in sehr viel kochendem Wasser löslich ist. Sie verhindert die Fällung des Eisenoxyds aus den Eisensalzen durch Alkalien.

Die Aepfelsäure bildet saure und neutrale Salze, die fast alle in Wasser löslich sind und sich beim Erhitzen über 200^0 in fumarsaure Salze verwandeln. Sie sind vorzüglich untersucht von Liebig, Richardson und Merzdorff (Ann. 26, 135), Hagen (Ann. 38, 257) und Pasteur (l. c.).

Neutrales äpfelsaures Ammonium krystallisirt nicht. Das saure Salz, $C_4H_5(NH_4)O_5$, bildet grosse wasserhelle Säulen, zuweilen mit hemiedrischen Flächen; 3 Th. Wasser lösen bei 15^0,7 1 Th. Salz; beim Erhitzen auf 160^0 bis 200^0 entsteht Fumarimid. — Neutrales äpfelsaures Kalium und Natrium krystallisiren nicht; die sauren Salze bilden luftbeständige Krystalle. — Neutrales äpfelsaures Barium, $C_4H_4Ba_2O_5 + H_2O$, leicht in Wasser lösliche Blättchen, die beim Kochen der gesättigten Lösung wasserfreies Salz als schweres Krystallmehl abscheiden. — Neutrales äpfelsaures Calcium, $C_4H_4Ca_2O_5$. Ueberschüssiges Kalkwasser fällt die Aepfelsäure nicht, eine Mischung von Chlorcalcium und neutralem äpfelsaurem Natrium setzt erst nach längerer Zeit in 147 Th. Wasser lösliche Krystalle des neutralen Calcium-

salzes ab; die mit Kalkwasser neutralisirte Säure liefert beim Verdunsten im Vacuum grosse glänzende, leicht lösliche Blätter, welche $2H_2O$ enthalten, ihre Lösung setzt beim Sieden ein körniges, fast unlösliches Salz mit H_2O ab. — Saures äpfelsaures Calcium, $C_4H_5CaO_5 + 4H_2O$, setzt sich aus der Lösung des neutralen Salzes in verdünnter Salpetersäure in grossen durchsichtigen, rhombischen Krystallen ab, die 50 Th. kaltes Wasser zur Lösung bedürfen, bei 100° $3H_2O$ und bei 180° alles Krystallwasser verlieren. — Neutrales äpfelsaures Blei, $C_4H_4Pb_2O_5 + 3H_2O$. Weisser flockiger, nach einigen Stunden krystallinisch werdender Niederschlag, den die wässrige Aepfelsäure in einer Bleizuckerlösung hervorbringt; er löst sich kaum in kaltem Wasser und Essigsäure, schwierig in kochendem Wasser und setzt sich daraus in seidenglänzenden Nadeln wieder ab; unter kochendem Wasser schmilzt er zu einer harzartigen Masse, verliert bei 100° alles Wasser und verwandelt sich bei 220° in fumarsaures Blei. — Neutrales äpfelsaures Silber, $C_4H_4Ag_2O_5$, ist ein weisses körniges Krystallpulver, welches äpfelsaure Alkalien aus Silberlösung fällen; am Lichte schwärzt es sich schnell und löst sich in kochendem Wasser, setzt aber beim Erkalten der Lösung nur metallisches Silber ab.

Das saure Ammoniumsalz der optisch unwirksamen Aepfelsäure setzt sich aus der Lösung zuerst in Krystallen ab, die denen der optisch wirksamen Säure gleichen, nur keine hemiedrischen Flächen besitzen; aus der Mutterlauge scheiden sich andere Krystalle mit $2H_2O$ ab. — Das Bleisalz der optisch unwirksamen Aepfelsäure wird nach der Fällung erst in einigen Tagen krystallinisch, setzt sich aus der heissen wässrigen Lösung zuerst amorph ab und wird auch dann erst nach einigen Tagen krystallinisch.

Die Aether der Aepfelsäure lassen sich nach Demondésir (Ann. 80, 301) durch Einleiten von Salzsäuregas in die Lösung der Aepfelsäure in Holzgeist oder Weingeist, Neutralisation der Flüssigkeit mit kohlensaurem Kalium, Schütteln mit Aether und Verdunsten der ätherischen Lösung im Vacuum darstellen. Sie bleiben als Flüssigkeiten zurück, die sich nicht unzersetzt destilliren lassen, in Wasser reichlich löslich sind und mit Ammoniak Malamid bilden. Zugleich mit ihnen entstehen die sauren Aether der Aepfelsäure, welche in Alkohol lösliche Calciumsalze bilden.

Amyläpfelsäure, $C_4H_5(C_5H_{11})O_5$, entsteht nach Breunlin (Ann. 91, 323) beim anhaltenden Erhitzen von 1 Mol. Aepfelsäure mit 1 Mol. Fuselöl auf 120°; sie ist in der Wärme ein dickflüssiger Syrup, der beim Erkalten krystallinisch erstarrt und in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich ist. — Das Ammoniumsalz, $C_4H_4(NH_4)(C_5H_{11})O_5$, krystallisirt in langen diamantglänzenden, concentrisch vereinigten Nadeln. — Das Calciumsalz, $2(C_4H_4Ca(C_5H_{11})O_5) + H_2O$, bildet eine weisse blättrige Krystallmasse. — Das Bleisalz ist unlöslich und schmilzt in heissem Wasser.

Der Aepfelsäureäther erstarrt in kurzer Zeit nach dem Einleiten von Ammoniakgas zu einer Krystallmasse, welche der Aether der Malaminsäure ist. Löst man diese Krystalle in Weingeist und leitet nochmals Ammoniakgas hindurch, oder leitet man durch die alkoholische Lösung des Aepfelsäureäthers Ammoniak, so setzen sich nach einigen Tagen warzige Körner des Malamids, $\left.\begin{matrix} C_4H_4O_3 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$, ab; die wässrige Lösung liefert bei freiwilliger Verdunstung Krystalle, welche ver-

schieden von den Asparaginkrystallen sind und die Polarisationsebene weiter nach links ablenken, als diese. (Demondésir l. c.)

§. 231. Asparagin und Asparaginsäure. — Diese beiden Verbindungen lassen sich ansehen als das Amid, $\left.\begin{array}{r}C_4H_4O_3\\H_2\\H_2\end{array}\right\}N_2 + H_2O$, und die Aminsäure der Aepfelsäure, $\begin{array}{r}\left.\begin{array}{r}H\\H\end{array}\right\}N\\\left.\begin{array}{r}C_4H_4O_3\\H\end{array}\right\}O\end{array}$; die nahe Beziehung zur Aepfelsäure geht aus den meisten Metamorphosen hervor, sie zerfallen aber nicht, wie dieses die eigentlichen Amide thun müssten, beim Kochen mit Alkalien oder Säuren unter Wasseraufnahme in Ammoniak und Aepfelsäure.

Asparagin, $C_4H_8N_2O_3 + H_2O$. — Es wurde 1805 von Vauquelin und Robiquet im Spargelsafte entdeckt und findet sich noch in vielen anderen Pflanzen: In der Süssholzwurzel, Althäawurzel, der Belladonna; in grosser Menge in den Keimen der Wicken, Erbsen und Bohnen, wenn sie die Länge von $^1/_2$ Meter erreicht haben, während die zur Blüthe gediehene Pflanze nur Spuren, die Früchte tragende kein Asparagin mehr enthält.

Ausgepresster, filtrirter und zur Syrupsdicke abgedampfter Spargelsaft setzt nach längerer Zeit Asparaginkrystalle ab. (Vauquelin und Robiquet.) — Zerschnittene Althäawurzel wird viermal mit kaltem Wasser ausgezogen, der Auszug zum dünnen Syrup eingedampft und dieser mit Weingeist noch viermal ausgekocht, woraus sich Asparagin beim Verdunsten abscheidet (Plisson); der in Weingeist unlösliche Theil des Extracts in Wasser gelöst, mit Bleizucker gefällt, filtrirt, mit Schwefelwasserstoff von Blei befreit, wieder filtrirt und zum Syrup abgedampft liefert noch viel Asparagin. (Wittstock.) — Der aus den Keimen der Wicken gepresste Saft wird aufgekocht, filtrirt und zum Syrup eingedampft und das nach einigem Stehen abgeschiedene Asparagin durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. (Piria, Ann. 68, 343.) — Grosse wasserhelle Krystalle mit hemiedrischen Flächen, ohne Geruch und von kühlendem Geschmacke; sie sind in 4,4 Th. kochendem Wasser und in 11 Th. (Biltz) oder 58 bis 60 Th. (Plisson und Henri, Leroy) kaltem Wasser, wenig in kochendem und kaum in kaltem Weingeist, nicht in Aether löslich. Sie werden von Säuren und Alkalien gelöst und die saure Lösung lenkt die Polarisationsebene nach rechts, $[\alpha] = +35^0$, die alkalische und wässrige nach links ab; die specifische Drehkraft der ammoniakalischen Lösung ist $[\alpha] = -11^0,18$.

Das Asparagin verliert bei 100⁰ das Krystallwasser und zersetzt sich beim Erhitzen. Bei anhaltendem Kochen mit Wasser, oder rascher beim Erhitzen mit demselben in verschlossenen Gefässen über 100^0, oder beim Erhitzen mit Säuren und Alkalien zerlegt es sich unter Wasseraufnahme in Asparaginsäure und Ammoniak (Plisson, Ann. de Chim. et de Phys. 35, 175; 40, 303):

$$C_4H_8N_2O_3 + H_2O = \underset{\text{Asparaginsäure.}}{C_4H_7NO_4} + NH_3.$$

Salpetrige Säure zerlegt es in Aepfelsäure, Wasser und Stickgas (Piria l. c.):

$$C_4H_8N_2O_3 + N_2O_3 = \underset{\text{Aepfelsäure.}}{C_4H_6O_5} + 2N_2 + H_2O.$$

Die wässrige Lösung des reinen Asparagins hält sich unverändert, die des unreinen verwandelt sich in bernsteinsaures Ammonium (Piria l. c.):

$$C_4H_8N_2O_3 + H_2O + H_2 = \underset{\text{Bernsteinsaures Ammonium.}}{C_4H_4(NH_4)_2O_4}.$$

Chlor, Brom und Jod scheinen ohne Einwirkung auf das Asparagin zu sein.

Das Asparagin geht Verbindungen mit Säuren ein, die durch Verdunsten einer Lösung, welche äquivalente Mengen beider Substanzen enthalten, gewonnen werden. (Dessaignes, Ann. 82, 239.) — Salzsaures Asparagin, $C_4H_8N_2O_3, HCl$, besteht aus grossen, nicht zerfliesslichen Krystallen. — Wasserfreies Asparagin und trocknes Salzsäuregas scheinen eine Verbindung $2C_4H_8N_2O_3, HCl$ zu bilden. — Salpetersaures Asparagin bildet grosse Krystalle; schwefelsaures Asparagin ist eine amorphe Masse.

Auch mit Metallen entstehen Verbindungen des Asparagins, wenn die wässrige Lösung desselben mit Metalloxyden behandelt wird (Dessaignes l. c.): Die Kaliumverbindung scheidet sich in blättrigen Krystallen beim Eintragen von gepulvertem Asparagin in eine erwärmte weingeistige Kalilösung ab. — Die Silberverbindung, $C_4H_7AgN_2O_3$, bildet pilzartig vereinigte Nadeln, die in auffallendem Lichte schwarz, in durchfallendem gelbbraun sind; sie entsteht beim Kochen einer Asparaginlösung mit Silberoxyd und Verdunsten des Filtrats über Schwefelsäure. — Endlich sind noch Verbindungen des Asparagins mit Salzen bekannt. (Dessaignes l. c.) — Asparagin mit salpetersaurem Silber, $C_4H_8N_2O_3, 2NAgO_3$, krystallisirt in feinen Nadeln und wird beim Verdunsten einer Lösung erhalten, die auf 1 Mol. Asparagin 2 Mol. salpetersaures Silber enthält.

Asparaginsäure, $C_4H_7NO_4$. — Sie wurde 1827 von Plisson (l. c.) entdeckt. — Eine optisch wirksame Asparaginsäure wird aus dem Asparagin, eine optisch unwirksame aus den Ammoniumsalzen der Aepfelsäure, Fumarsäure und Maleinsäure erhalten. (S. unten.) — Asparagin wird mit Barytwasser bis zum Aufhören der Ammoniakentwickelung gekocht, aus der noch heissen Flüssigkeit mit Schwefelsäure das Barium gefällt und das Filtrat zur Krystallisation gebracht. (Boutron-Charlard und Pelouze, Ann. 6, 75.)

Kleine rhombische Krystalle, die sich in 364 Th. Wasser von 11°, viel leichter in kochendem Wasser und schwierig in Weingeist lösen; von Säuren und Alkalien werden sie leicht aufgenommen; die Lösung in Säuren dreht die Polarisationsebene nach rechts, die in Alkalien nach links; die specifische Drehkraft der in Salzsäure gelösten Asparaginsäure ist $[\alpha] = +27°,86$. (Pasteur, Ann. 82, 324.) Die Asparaginsäure bläht sich beim Erhitzen auf und wird zersetzt, und liefert bei Behandlung mit salpetriger Säure Aepfelsäure. (Piria l. c.)

Mit Säuren und Alkalien geht die Asparaginsäure Verbindungen ein, die von Plisson (l. c.), Dessaignes (Rev. scientif. 1852) und Pasteur (Ann. 82, 324) untersucht sind. — Salzsaure Asparaginsäure, $C_4H_7NO_4, HCl$, erhält man nach der Concentration der salzsauren Lösung der Asparaginsäure beim Erkalten in zerfliesslichen rhombischen Prismen, die sich in Wasser unter Abscheidung von Asparaginsäure lösen und beim Erhitzen (auf 160° bis 200°) Salzsäure und Wasser abgeben und eine in Wasser unlösliche amorphe Masse (Fumarimid?) hinterlassen. Die schwefelsaure, $C_4H_7NO_4, SH_2O_4$, und die salpetersaure Asparaginsäure bilden grosse Krystalle. — Asparaginsaures Natrium, $C_4H_6NaNO_4 + H_2O$. Leicht lösliche rhombische Prismen. — Asparaginsaures Barium, $C_4H_6BaNO_4 + 2H_2O$, krystallisirt in feinen seidenglänzenden Nadeln. Wird zur heissen Lösung dieses Salzes Barythydrat gefügt, so erstarrt sie zu einer Krystallmasse, die wieder in heissem Wasser gelöst grosse glänzende Prismen eines basischen Salzes, $C_4H_6BaNO_4, BaHO + 2H_2O$, absetzt; beim Erhitzen auf 160° lässt dieses Salz einen $C_4H_5Ba_2NO_4$ zusammengesetzten Rückstand. — Asparaginsaures Silber, $C_4H_6AgNO_4$, setzt sich in gelblichen Krystallen aus einer mit Silberoxyd gekochten Lösung der Asparaginsäure ab. Aus der mit Ammoniak übersättigten Lösung der Asparaginsäure fällt salpetersaures Silber einen weissen amorphen Niederschlag, der basisch asparaginsaures Silber, $C_4H_5Ag_2NO_4$, ist, und aus der abfiltrirten Flüssigkeit setzen sich kleine, sphärisch vereinigte Krystalle von derselben Zusammensetzung ab. — Diese wasserfreien basischen Salze der Asparaginsäure, von welchen man ausser den genannten noch $C_4H_5Ca_2NO_4$ und $C_4H_5Cu_2NO_4$ kennt, sind mit der rationellen Formel der Asparaginsäure, $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\\C_4H_4O_3\end{matrix}\right\}N\\ \left.H\right\}O\end{matrix}\right.$, nicht in Einklang zu bringen und bedürfen einer neuen Untersuchung.

Optisch unwirksame Asparaginsäure. — Sie wurde 1850 von Dessaignes (Compt. rend. 30, 324) entdeckt, von Wolff (Ann. 75, 293) analysirt und namentlich von Pasteur (Ann. 82, 324) genauer studirt. — Saures äpfelsaures Ammonium wird auf 190° erhitzt bis kein Wasser mehr austritt, der Rückstand (Fumarimid?) mit Wasser gewaschen und so lange mit Salzsäure oder Salpetersäure gekocht, bis Zusatz von Wasser keine Trübung mehr hervorbringt; die Flüssigkeit wird im Wasserbade verdunstet, darauf in Wasser gelöst, die Hälfte der wässrigen Lösung mit Ammoniak neutralisirt und die andere Hälfte hinzugefügt, worauf die optisch unwirksame Asparaginsäure herauskrystallisirt. — Sie bildet sehr kleine monoklinometrische Krystalle, braucht 208 Th. Wasser von 13°,5 zur Lösung und wird von salpetriger Säure in optisch unwirksame Aepfelsäure verwandelt. Die Verbindungen der optisch unwirksamen Asparaginsäure besitzen gleiche Zusammensetzung mit denen der optisch wirksamen, weichen in den Eigenschaften aber zuweilen von diesen ab. — Die salzsaure Verbindung bildet dem monoklinometrischen System angehörige Krystalle, das asparaginsaure Natrium ebenfalls.

§. 232. Maleinsäure, $\left.\begin{matrix}C_4H_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$. — Lassaigne beobachtete 1819, dass die bei Destillation der Aepfelsäure übergehende Flüssigkeit eine eigenthümliche Säure, die Maleinsäure (Brenzäpfelsäure) enthält und dass das zugleich auftretende nadelförmige Sublimat aus einer andern Säure, der Fumarsäure, besteht. Beide Säuren wurden

vorzüglich von Pelouze (Ann. 11, 263) und die Salze der Maleinsäure von Büchner (Ann. 49, 57) untersucht.

Aepfelsäure sehr lange auf 150° erhitzt verwandelt sich fast nur in Fumarsäure und Wasser, bei 176° gehen Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid und Wasser über und in der Retorte bleibt Fumarsäure, bei 200° entstehen dieselben Producte, aber Maleinsäureanhydrid in überwiegender Menge. — Man erhitzt rasch in einer geräumigen Retorte die Aepfelsäure, bis der Rückstand anfängt dick zu werden, und entfernt dann das Feuer; das Destillat liefert bei Concentration in gelinder Wärme Krystalle der Maleinsäure. — Farblose und geruchlose Prismen, leicht löslich in Wasser und Alkohol und auch löslich in Aether; die Lösung efflorescirt blumenkohlartig beim freiwilligen Verdunsten. Die Krystalle schmelzen bei 130° und sieden bei 160° unter Zerlegung in Maleinsäureanhydrid und Wasser; beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre oder in der Art in einem langen offenen Rohre, dass die Destillationsproducte wieder zurückfliessen, verwandelt sie sich in Fumarsäure. — Die an Calcium gebundene Maleinsäure bildet bei der Gährung mit Käse Bernsteinsäure.

Barytwasser bringt in der Maleinsäurelösung einen weissen pulvrigen Niederschlag hervor, der sich in wenig kaltem Wasser löst, nach einiger Zeit aber wieder in Schuppen erscheint. — Maleinsäure bringt in verdünnter Bleizuckerlösung einen weissen, bald in glimmerartige Blättchen sich umsetzenden Niederschlag hervor; mit überschüssiger concentrirter Bleizuckerlösung bildet sich eine kleisterartige, allmälig krystallinisch werdende Masse. Die neutralen maleinsauren Alkalien fällen die Blei-, Silber- und Kupfersalze.

Neutrales maleinsaures Ammonium ist eine zerfliessliche krystallinische Gallerte. Das saure Salz, $C_4H_3(NH_4)\Theta_4$, besteht aus luftbeständigen, leicht löslichen Blättchen. — Neutrales maleinsaures Calcium, $C_4H_2Ca_2\Theta_4 + H_2\Theta$, bildet in Wasser leicht lösliche Nadeln. Das saure Salz, $2(C_4H_3Ca\Theta_4) + 5H_2\Theta$, krystallisirt in leicht löslichen langen Säulen. — Neutrales maleinsaures Blei, $C_4H_2Pb_2\Theta_4 + 3H_2\Theta$, siehe oben. — Neutrales maleinsaures Silber, $C_4H_2Ag_2\Theta_4$, wird aus Silberlösung durch maleinsaure Alkalien gefällt und verwandelt sich nach einigen Stunden in ziemlich grosse Krystalle. Saures maleinsaures Silber, $C_4H_3Ag\Theta_4$, scheidet sich in feinen Nadeln aus, wenn Maleinsäure mit Silberlösung verdunstet wird.

Maleinsäureanhydrid, $C_4H_2\Theta_2,\Theta$, entsteht sowohl bei der Destillation der Maleinsäure, als auch Fumarsäure; man rectificirt so lange das Destillat unter Beseitigung des zuerst übergehenden wässrigen Antheils, bis keine Fumarsäure mehr zurückbleibt und sich kein Wasser mehr zeigt. — Das Maleinsäureanhydrid schmilzt bei 57°, siedet bei 176°, und bräunt sich, wenn es über seinen Siedepunkt erhitzt wird. (Pelouze l. c.)

§. 233. Fumarsäure, $\left.\begin{matrix}C_4H_2\Theta_2\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$. — Lassaigne entdeckte sie 1819 bei Destillation der Aepfelsäure. Mehrere Chemiker fanden sie später in verschiedenen Pflanzen, hielten sie aber häufig für andere Säuren: So entdeckte Pfaff 1826 im isländischen Moos die Flechtensäure, die Schödler 1836 als Fumarsäure erkannte, Winkler 1833

in Fumaria offic. eine Säure, die Demarcay 1834 mit der aus Aepfelsäure erhaltenen identisch fand, Braconnot 1810 in den Schwämmen die Boletsäure, von welcher Bolley 1853 nachwies, dass sie Fumarsäure sei. Die Fumarsäure findet sich ausserdem in Glaucium luteum und Corydalis bulbosa. Endlich entsteht sie sehr wahrscheinlich bei der Zersetzung der Proteinsubstanzen mit Königswasser. (Mühlhäuser, Ann. 101, 176.)

Die Darstellung der Fumarsäure aus Aepfelsäure ist schon früher angegeben. — Aus den genannten Pflanzen gewinnt man sie durch Auspressen des Saftes, Entfernung des Albumins aus demselben durch Aufkochen, Fällung des Filtrats mit Bleizucker und Zerlegung des gewaschenen Niederschlages mit Schwefelwasserstoff; die heiss vom Schwefelblei filtrirte Flüssigkeit setzt beim Erkalten gefärbte Krystalle der Fumarsäure ab, welche durch Behandlung mit Thierkohle oder Lösen in Salpetersäure gereinigt werden.

Die Fumarsäure krystallisirt in gestreiften Prismen, die etwas mehr als 200 Th. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zur Lösung bedürfen, sich leichter in kochendem Wasser, in Weingeist und Aether lösen; sie schmilzt in hoher Temperatur und sublimirt über 200°, dabei zum Theil in Wasser und Maleinsäureanhydrid zerfallend. — Durch Erhitzen auf 250° mit Wasser verwandelt sie sich nicht in Aepfelsäure; durch Erhitzen kann sie in Maleinsäureanhydrid (und dieses in Maleinsäure) übergeführt werden, und wie Aepfelsäure und Maleinsäure liefert ihr Kaliumsalz bei der Gährung Bernsteinsäure.

Die Fumarsäure wird in stark verdünnter Lösung (in 200000 Th. Wasser) von salpetersaurem Silber gefällt. — Die Salze, namentlich von Winkler (Buchner's Repertorium 39, 48 u. 368; 48, 39 u. 363) und Rieckher (Ann. 49, 31) untersucht, werden durch Mineralsäuren unter Abscheidung von Fumarsäure zersetzt. Man kann sie durch Kochen oder Abdampfen der mit Fumarsäure vermischten Lösung eines essigsauren Salzes darstellen.

Saures fumarsaures Ammonium, $C_4H_3(NH_4)O_4$, krystallisirt in Säulen oder zu Sternen vereinigten Nadeln, die sich in Wasser leicht lösen. — Neutrales fumarsaures Kalium, $C_4H_2K_2O_4 + 2H_2O$, besteht aus leicht löslichen grossen Tafeln oder sternförmig vereinigten Nadeln. Das saure Salz, $C_4H_3KO_4$, schiesst in Nadeln an, die in kaltem Wasser weit weniger löslich sind, als das neutrale Salz. — Neutrales fumarsaures Kalium, $C_4H_2Ca_2O_4 + 3H_2O$, findet sich in den Fumariaarten. Es schiesst in schwer löslichen glänzenden Schuppen an. — Neutrales fumarsaures Blei, $C_4H_2Pb_2O_4 + 2H_2O$ und $3H_2O$. Der in Bleizuckerlösung, welche mit Essigsäure angesäuert ist, durch das fumarsaure Kalium hervorgebrachte Niederschlag löst sich beim Kochen auf und schiesst nach dem Erkalten in weissen Nadelbüscheln wieder an. — Fumarsaures Silber, $C_4H_2Ag_2O_4$, ist ein in Wasser unlöslicher, in Salpetersäure und Ammoniak löslicher Niederschlag, der beim Erhitzen verpufft.

Fumarsäure-Aethyläther, $C_4H_2(C_2H_5)_2O_4$. (Hagen, Ann. 38, 274.) — Die mit Salzsäuregas gesättigte Lösung der Fumarsäure oder Aepfelsäure in absolutem Weingeist liefert bei der Destillation zuletzt diesen Aether als schwere ölige Flüssigkeit, die angenehm nach Obst riecht und mit wässrigem Ammoniak nach längerer Zeit Schuppen von Fumaramid liefert.

Fumarchlorür, $\left.\begin{matrix}C_4H_2O_2\\Cl_2\end{matrix}\right\}$. — In einer Retorte wird 1 Th. äpfelsaures Calcium mit 4 Th. Phosphorchlorid erwärmt und nachdem die Einwirkung vorüber ist mit eingesenktem Thermometer alles unter 160° Siedende abdestillirt; der Rückstand wird zur Entfernung alles Phosphoroxychlorids auf 120° in einem raschen Luftstrome erhitzt und dann überdestillirt.

Das Fumarchlorür ist eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit, schwerer als Wasser, in dem es ölartig untersinkt und sich in Fumarsäure und Salzsäure zersetzt; mit Alkohol giebt es eine ätherartige Verbindung (Fumarsäureäther) und mit Ammoniak einen weissen unlöslichen Körper. Das Fumarchlorür besitzt keinen constanten Siedepunkt, sondern zersetzt sich beim Kochen unter Entwickelung von Salzsäure. (Perkin und Duppa, Ann. 112, 26.)

Fumaramid, $\left.\begin{matrix}C_4H_2O_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$ (Hagen l. c.), besteht aus weissen, nicht unzersetzt flüchtigen Schuppen, die nicht in Weingeist und kaltem Wasser, aber in kochendem Wasser (unter theilweiser Umwandlung in fumarsaures Ammonium) löslich sind.

Das saure äpfelsaure Ammonium lässt beim Erhitzen auf 160° bis 200° unter Aufblähen und Wasserverlust einen röthlichen harzigen Rückstand, der in kochendem Wasser sich kaum löst und nach dem Waschen mit demselben ein weisses amorphes Pulver ist. Nach einer Analyse (Pasteur, Ann. 82, 331) ist er nach dem Trocknen bei 100° $C_8H_8N_2O_5$ zusammengesetzt, könnte also Fumarimid + Wasser, $2(C_4H_3NO_2) + H_2O$, sein. — Besonders bemerkenswerth ist das Verhalten desselben gegen Säuren, von welchen er bei fünf- bis sechsstündigem Kochen in optisch unwirksame Asparaginsäure übergeführt wird (Dessaignes, Compt. rend. 30, 324. Wolff, Ann. 75, 293):

$$\underset{\text{Fumarimid.}}{C_4H_3NO_2} + 2H_2O = \underset{\text{Asparaginsäure.}}{C_4H_7NO_4}.$$

Bei Darstellung dieses unlöslichen Fumarimids und Auswaschen desselben mit heissem Wasser fand Wolff in dem Wasser einen Körper gelöst, der sich beim Erkalten als feines Pulver abschied und annähernd die Zusammensetzung des reinen Fumarimids besass.

Saures maleinsaures und fumarsaures Ammonium liefern beim Erhitzen dem Fumarimid sehr ähnliche Substanzen.

Weinsäuregruppe.

§. 234. Zu dieser Gruppe werden mehrere isomerische und sehr ähnliche Säuren gerechnet, die aber vorzüglich in ihren physikalischen Eigenschaften Verschiedenheiten zeigen:

Rechtsweinsäure, die gewöhnliche Weinsäure, dreht die Polarisationsebene nach rechts.

Linksweinsäure dreht die Polarisationsebene nach links.

Traubensäure ist optisch unwirksam, lässt sich aber in Rechtsweinsäure und Linksweinsäure zerlegen.

Eine andere optisch unwirksame Weinsäure kann nicht in Rechtsweinsäure und Linksweinsäure gespalten werden.

Metaweinsäure und Isoweinsäure sind zerfliessliche Säuren, die beim Schmelzen der Weinsäure entstehen.

Alle diese Säuren sind $C_4H_6O_6$ zusammengesetzt.

Ferner gehören zu dieser Gruppe das Weinsäureanhydrid, $C_4H_4O_5$, welches mit den Basen Salze bildet; Pyroweinsäure, $C_5H_8O_4$, isomerisch mit der Lipinsäure, und Brenztraubensäure, $C_3H_4O_3$, welche vielleicht homolog der Glyoxylsäure ist.

Wir kennen keine homologe Säure der Weinsäure, auch keinen Alkohol, der in naher Beziehung zu ihr steht. — Von den schon früher durchgenommenen Säuren können mehrere aus ihr dargestellt werden: Bei der Gährung entstehen aus der Weinsäure Buttersäure und Essigsäure (Butteressigsäure §. 117), beim Erhitzen mit Kalihydrat Oxalsäure und Essigsäure, bei Zersetzung der Nitroweinsäure mit Wasser die Tartronsäure, aus welcher Glycolsäure gewonnen werden kann. — Von der Aepfelsäure unterscheidet sich die Weinsäure nur durch einen Mehrgehalt von 1 At. O, das Weinsäureanhydrid nur durch einen Mindergehalt von 2 At. H:

$C_4H_6O_5$,	$C_4H_6O_6$,	$C_4H_4O_5$;
Aepfelsäure.	Weinsäure.	Weinsäureanhydrid.

es könnte also aus der Aepfelsäure durch Ausscheidung von 2 At. H Weinsäureanhydrid und aus diesem Weinsäure entstehen. Arppe (Ann. 96, 106) hat durch Kochen des Anilids der Aepfelsäure mit concentrirter Kalilauge eine Substanz erhalten, die er für das Anilid der Weinsäure hält; da dieses nur aus einer Analyse geschlossen wird, müssen umfassendere Versuche diese Metamorphose noch bestätigen. — Nach noch nicht vollendeten Versuchen von Otto scheint äpfelsaures Silber mit Jod eine der Weinsäure isomerische, aber nicht identische Säure zu bilden.

An der Weinsäure beobachtete Biot 1844, dass sie das polarisirte Licht nach rechts drehe; von der Traubensäure wies Pasteur 1849 nach, dass sie keine Wirkung auf das polarisirte Licht ausübe, und zugleich, dass an den Krystallen der optisch wirksamen Substanzen hemiedrische Flächen vorkämen, die an vielen traubensauren Salzen fehlen, bei einigen Doppelsalzen — Natrium-Ammonium und Natrium-Kaliumsalz — sich aber zeigten. Aus dieser Beobachtung leitete sich die Entdeckung der Zerlegung der Traubensäure in Rechtsweinsäure und Linksweinsäure ab: Bei Prüfung der aus der Traubensäure dargestellten Salze mit hemiedrischen Flächen ergab sich nämlich, dass bei einem Theile der Krystalle die hemiedrische Fläche an der rechten Seite liegt, ihre Lösung das polarisirte Licht nach rechts ablenkt und die daraus abgeschiedene Säure sich überhaupt genau wie die gewöhnliche Weinsäure verhält; bei dem andern Theile der Krystalle die hemiedrische Fläche aber an der linken Seite liegt und ihre Lösung und die daraus

abgeschiedene Säure das polarisirte Licht nach links ablenkt, und endlich, dass beim Vermischen gleicher Theile der rechts und links drehenden Säure wieder die Traubensäure resultirt. Später, 1853, gelang es demselben Chemiker, die Rechtsweinsäure und Linksweinsäure — durch Erhitzen ihrer Cinchoninsalze — in Traubensäure überzuführen, die sich durch Spaltung in Rechtsweinsäure und Linksweinsäure zerlegen liess; gleichzeitig erzeugte sich bei dieser Operation eine (optisch unwirksame) Traubensäure, welche nicht in die beiden optisch wirksamen Säuren spaltbar war.

§. 235. Rechtsweinsäure (gewöhnliche Weinsäure), $\left.\begin{matrix} Є_4H_4Θ_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} Θ_2$. — Die Säure wurde zuerst von Scheele (und Retzius?) aus dem Weinstein abgeschieden und, wie es scheint, unabhängig von diesem auch von Rouelle (1771) dargestellt. Später ist sie der Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen. — Sie findet sich sehr verbreitet in der Natur, theils in freiem Zustande, theils an Basen gebunden, vorzugsweise als saures Kaliumsalz.

Bei der Oxydation des Milchzuckers zu Schleimsäure findet sich in den Mutterlaugen dieser Säure Weinsäure. (Liebig, Ann. 111, 256.)

Die Weinsäure wird fabrikmässig aus dem Weinstein abgeschieden, der durch Behandlung mit Kreide und heissem Wasser in unlösliches weinsaures Calcium und lösliches neutrales weinsaures Kalium zerlegt und durch Fällung der Lösung des Kaliumsalzes mit Chlorcalcium vollständig in weinsaures Calcium übergeführt wird. Das weinsaure Calcium wird durch Digestion mit der zur Zersetzung gerade hinreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure in Gyps und freie Weinsäure zerlegt und letztere aus der vom Gyps abfiltrirten Flüssigkeit durch Krystallisation gewonnen.

Die Weinsäure krystallisirt in grossen wasserhellen, monoklinischen Säulen, an welchen häufig hemiedrische Flächen vorkommen; sie ist an der Luft unveränderlich, löst sich in etwa $1/2$ Th. kaltem, in noch weniger heissem Wasser, leicht in Weingeist, aber nicht in Aether; die wässrige Lösung lenkt die Polarisationsebene nach rechts; bei 21^0 ist $[\alpha] = + 9^0{,}6$, in höherer Temperatur verringert sich das Rotationsvermögen. Die Krystalle werden beim Erwärmen elektrisch, und zwar findet sich an der rechten Seite — Elektricität, an der linken Seite + Elektricität; beim Abkühlen der erwärmten Krystalle findet umgekehrte Vertheilung der Elektricität Statt. — Die Weinsäure schmilzt zwischen 170^0 und 180^0 und verwandelt sich erst in Metaweinsäure, dann in Isoweinsäure, unmittelbar darauf wird Wasser entwickelt und es entsteht Weinsäureanhydrid (vergl. §. 241); in stärkerer Hitze tritt Zersetzung unter Bildung von Brenzweinsäure, Brenztraubensäure, Essigsäure, Ameisensäure, Aldehyd, Furfurol, Wasser, Kohlensäure, Elayl, brenzlichen Producten und Kohle ein. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt sie unter Verbreitung des Geruchs nach verbranntem Zucker.

Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure treten Kohlenoxyd, Kohlensäure und schweflige Säure auf. Von vielen oxydirend wirkenden Substanzen wird sie bei Gegenwart von Wasser in Kohlensäure und Ameisensäure verwandelt, z. B. von chromsaurem Kalium, Braun-

stein, Mennige, Bleisuperoxyd; mit Silberlösung gekocht scheidet sie metallisches Silber ab, nach der Neutralisation mit Kali fällt sie aus Chlorgoldlösung metallisches Gold, aus Platinchloridlösung Platinschwarz und aus Sublimatlösung Calomel. Concentrirte Salpetersäure bildet mit ihr Oxalsäure. Schmelzendes Kalihydrat zerlegt sie in Essigsäure und Oxalsäure:

$$\underset{}{C_4H_6O_6} = \underset{\text{Essigsäure.}}{C_2H_4O_2} + \underset{\text{Oxalsäure.}}{C_2H_2O_4}.$$

Chlor wirkt wenig auf die wässrige Lösung ein und Brom bildet mit neutralem weinsaurem Kalium Bromkalium und saures weinsaures Kalium.

Bei mehrstündigem Erhitzen mit Chloracetyl verwandelt sich die Weinsäure unter Salzsäureentwickelung in eine bei 85° schmelzende, sternförmig in Nadeln krystallisirende, in Chloracetyl leicht lösliche Säure. Sie ist leichter in starkem Weingeist, als in Wasser, wenig in Aether löslich und zerfliesslich. Basisch essigsaures Blei bringt in der Lösung einen flockigen Niederschlag hervor; das neutrale Natriumsalz krystallisirt in Prismen, das Bariumsalz in Tafeln. (Ballik, Centralbl. 1858, 461.)

Die Weinsäure fällt aus den nicht zu verdünnten Lösungen der Kaliumsalze schwer lösliches weinsaures Kalium und bringt erst nach der Neutralisation in Chlorcalciumlösung einen Niederschlag von weinsaurem Calcium hervor, der sich in der Kälte in Kalilauge löst, beim Kochen wieder aus der Lösung abscheidet.

Von den Salzen der Weinsäure sind nur die neutralen Alkalisalze leicht löslich in Wasser, die übrigen lösen sich in Salzsäure, Salpetersäure, Weinsäure, die meisten auch in überschüssigem Ammoniak, Kali oder Natron. An den Krystallen kommen hemiedrische Flächen vor und ihre wässrigen Lösungen lenken die Polarisationsebene nach rechts ab. — Die Weinsäure bildet viele Doppelsalze. — Die weinsauren Salze sind vorzüglich von Berzelius, Dulk, Werther, Dumas und Piria untersucht.

Neutrales weinsaures Ammonium, $C_4H_4(NH_4)_2O_6$. Leicht lösliche Krystalle, die an der Luft Ammoniak verlieren. Saures, $C_4H_5(NH_4)O_6$. Weinsäure fällt es aus der Lösung des neutralen Salzes als pulvrigen Niederschlag, der unter dem Mikroskop glänzende Blättchen erkennen lässt; er löst sich wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser. — Neutrales weinsaures Kalium, $C_4H_4K_2O_6$. Leicht lösliche grosse Krystalle. Saures, $C_4H_5KO_6$ (Weinstein). Weisse durchsichtige, in 240 Th. kaltem, in 15 Th. heissem Wasser, nicht in Alkohol lösliche Krystalle. Aus dem Weine setzt sich der rohe Weinstein in gefärbten Krusten ab, die durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt werden. — Neutrales weinsaures Natrium, $C_4H_4Na_2O_6 + 2H_2O$. In 2 bis 3 Th. kaltem Wasser lösliche wasserhelle Säulen. Saures, $C_4H_5NaO_6 + H_2O$. In 9 Th. kaltem Wasser lösliche Säulen. — Weinsaures Natrium-Kalium, Seignettesalz, $C_4H_4KNaO_6 + 4H_2O$. Grosse durchsichtige, an der Luft oberflächlich verwitternde Krystalle. — Neutrales weinsaures Calcium, $C_4H_4Ca_2O_4 + 4H_2O$. Neutrales weinsaures Kalium bringt in Chlorcalciumlösung einen pulvrigen krystallinischen Niederschlag hervor, der sich in den Mineralsäuren, Essigsäure, in kalter Kalilauge und in Salmiaklösung auflöst, aus der kalischen Lösung beim Kochen kleisterartig, aus der concentrirten Salmiaklösung nach kurzem Stehen krystallinisch niederfällt. Die salzsaure Lösung

lenkt das polarisirte Licht nach links ab. — Eisenoxydhydrat wird von der Weinsäure gelöst; die Lösung lässt beim Kochen ein basisches Oxydulsalz fallen, hinterlässt beim Verdunsten unter 50° ein schmutzig gelbes Pulver und wird von Alkalien nicht gefällt. — Weinsaures Blei, $C_4H_4Pb_2O_6$, ist ein weisser krystallinischer Niederschlag. — Weinsaures Silber, $C_4H_4Ag_2O_6$. Beim Vermischen der Lösungen von Seignettesalz und salpetersaurem Silber in der Kälte entsteht ein weisser käsiger Niederschlag, beim Vermischen der siedenden Lösungen setzen sich braune Blättchen ab, und auf Zusatz einer heissen Seignettesalzlösung zu verdünnter, auf 80° erwärmter Silberlösung, so dass letztere überschüssig bleibt, entsteht beim Erkalten ein aus silberglänzenden Schuppen bestehender Niederschlag. — Weinsaures Antimonyl, $C_4H_4(SbO)_2O_6 + H_2O$. Es fällt auf Zusatz von Weingeist zu einer Lösung des Antimonoxyds in Weinsäure als körniger Niederschlag, der bei 100° das Krystallwasser und bei 190° noch 1 Mol. Wasser verliert, dann also die Zusammensetzung $C_4H_2(SbO)_2O_5$ oder $C_4H_2Sb(SbO)O_6$ besitzt; unter Wasser verwandelt sich diese letztere wieder in die ursprüngliche Verbindung. — Weinsaures Antimonyl-Kalium, Brechweinstein, $2(C_4H_4K(SbO)O_6) + H_2O$. Man digerirt 3 Th. Antimonoxyd mit 4 Th. Weinstein und Wasser, filtrirt heiss, pulvert die beim Abdampfen und Erkalten gewonnenen Krystalle und löst sie in dem 15fachen Gewicht kalten Wassers, filtrirt und verdunstet wieder zur Krystallisation. Wasserhelle (seltner trübe) rhombische Oktaeder oder Tetraeder, die an der Luft allmälig, bei 108° schnell das Krystallwasser verlieren und undurchsichtig werden, bei 200° noch 1 Mol. H_2O abgeben, die Zusammensetzung $C_4H_2K(SbO)O_5$ oder (nach Schiff, Ann. 104, 328) $C_4H_2KSbO_6$ besitzen und dann bei Behandlung mit Schwefelwasserstoff eine Flüssigkeit liefern, die sich nach der Neutralisation mit Ammoniak gegen Calciumsalze wie Metaweinsäure verhält, nach dem Glühen eine pyrophorische, aus Antimon, Kalium und Kohle bestehende Masse hinterlassen. Sie lösen sich in 2 Th. kochendem und 15 Th. kaltem Wasser, schmecken metallisch und wirken brechenerregend. In der Lösung des Brechweinsteins bringen Ammoniak und Kali Niederschläge von Antimonoxyd, — Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure Niederschläge von basischen Antimonsalzen, die in überschüssiger Salzsäure löslich sind, hervor. Barium-, Strontium-, Calcium-, Blei- und Silbersalze fällen aus der Brechweinsteinlösung Verbindungen, welche $C_4H_4(SbO)BaO_6$, $C_4H_4(SbO)SrO_6$ u. s. w. zusammengesetzt sind. — Saurer Brechweinstein, $2[C_4H_4K(SbO)O_6 + C_4H_6O_6] + 5H_2O$, krystallisirt in wasserhellen, an der Luft verwitternden Säulen aus einer Lösung des Brechweinsteins in wässriger Weinsäure. — Dem Brechweinstein entsprechende Arsenverbindungen, z. B. $2(C_4H_4K(AsO)O_6) + H_2O$, bilden sich beim Kochen des Weinsteins mit arseniger Säure und Wasser.

Borsäure und Weinsäure zusammengerieben geben eine an feuchter Luft zerfliessende Masse. Verdunstet man eine Lösung von 1 Th. Borsäure und 2 Th. Weinstein in 24 Th. Wasser zur Trockne und behandelt den Rückstand mit Weingeist, so bleibt eine weisse, in Wasser leicht lösliche, amorphe Masse von der Zusammensetzung $C_4H_4(BO)KO_6$ zurück, aus deren Lösung Säuren weder Borsäure, noch Weinstein fällen und die bei 280° durch Wasserverlust in $C_4H_2(BO)KO_5$ übergeht.

§. 236. Linksweinsäure. — Sie wurde von Pasteur (Ann. 72, 164) durch Spaltung der Traubensäure gewonnen (über Darstellung vergl. Traubensäure) und stimmt in der Zusammensetzung und in den meisten Eigenschaften mit der Rechtsweinsäure überein: nur finden sich bei ihr die hemiedrischen Flächen, welche bei der gewöhnlichen Weinsäure auf der rechten Seite liegen, auf der linken Seite, so dass der Krystall der einen Säure als Spiegelbild des Krystalls der andern erscheint; ferner zeigt sich beim Erkalten der erwärmten Krystalle der Rechtsweinsäure die + Elektricität auf der rechten, bei der Linksweinsäure auf der linken Seite, und die Lösung der Rechtsweinsäure lenkt

die Polarisationsebene so weit nach rechts ab, als die der Linksweinsäure bei gleicher Concentration nach links. — Die Salze der Linksweinsäure verhalten sich zu denen der Rechtsweinsäure wie die freien Säuren zu einander; es findet sich bei gleicher Zusammensetzung nur entgegengesetzte Hemiedrie, Thermoelektricität und Einwirkung auf polarisirtes Licht.

§. 237. Die Aether der Weinsäure sind nicht unzersetzt flüchtig. — Die neutralen Aether sind von Demondésir (Ann. 80, 301) wie die Aether der Aepfelsäure (§. 230) dargestellt. Der Weinsäure-Aethyläther, $C_4H_4(C_2H_5)_2O_6$, ist eine mit Wasser in allen Verhältnissen mischbare Flüssigkeit, die durch Einwirkung der Hitze theilweise in Traubensäure-Aethyläther verwandelt wird und mit Ammoniak behandelt Tartraminsäure-Aethyläther oder Tartramid liefert. — Weinsäure-Allyläther, aus weinsaurem Silber und Jodallyl bereitet, ist eine nicht flüchtige, neutrale, in Aether lösliche, syrupdicke Substanz, die durch Alkalien rasch zersetzt wird. (Berthelot und Luca, Ann. 100, 360.)

Die sauren Aether entstehen bei Digestion der Weinsäure mit den Alkoholen und zersetzen sich beim Kochen mit Wasser wieder in beide Componenten. — Methylweinsäure, $C_4H_5(CH_3)O_6$, wurde 1836 von Dumas und Peligot entdeckt und namentlich von Guérin-Varry (Ann. 22, 248) untersucht. — Die Lösung von 1 Th. Weinsäure in 1 Th. absolutem Holzgeist wird unter 100° zum Syrup verdunstet und die nach einiger Zeit daraus in Krystallen abgeschiedene Methylweinsäure im Vacuum getrocknet. — Farblose und geruchlose Säulen, die sich leicht in Wasser, Weingeist und Holzgeist lösen; sie schmelzen beim Erhitzen und liefern bei trockner Destillation Wasser, Holzgeist, Essigsäure-Methyläther und eine schwere Flüssigkeit. — Die Salze zersetzen sich beim Kochen ihrer Lösungen in Holzgeist und weinsaure Salze. Barytwasser, Kalkwasser, Bleizucker und Silberlösung bringen in der Lösung der Methylweinsäure Niederschläge hervor. — Das Bariumsalz, $2[C_4H_4Ba(CH_3)O_6] + H_2O$, krystallisirt in glänzenden Säulen, wenn die Lösung der Weinsäure in Holzgeist mit kohlensaurem Barium neutralisirt und das Filtrat im Vacuum verdunstet wird.

Aethylweinsäure, $C_4H_5(C_2H_5)O_6$. — Diese Säure wurde 1814 von Morian entdeckt, von Trommsdorf gleich darauf ihrer Zusammensetzung nach erkannt und von Guérin-Varry (l. c.) genauer untersucht. — Die Darstellung ist wie die der Methylweinsäure. — Farblose, zerfliessliche und in Weingeist leicht lösliche Prismen, die bei 30° erweichen, bei 90° zum Syrup schmelzen, bei 140° anfangen sich zu zersetzen, bis 180° Kohlensäure, Kohlenwasserstoff, Wasser, Weingeist, Essigsäure, Essigäther, und bis 200° noch brenzliches Oel und wahrscheinlich Aceton liefern.

Barytwasser bringt in der Lösung der Aethylweinsäure einen Niederschlag hervor, der fast verschwindet, wenn die Flüssigkeit neutral ist, auf Zusatz von überschüssiger Aethylweinsäure wieder erscheint. Kalkwasser, Bleizucker und Silberlösung fällen die Säure ebenfalls.

Aethylweinsaures Barium, $C_4H_4Ba(C_2H_5)O_6 + H_2O$, wird wie das entsprechende methylweinsaure Salz erhalten und krystallisirt in leicht löslichen Säulen oder Tafeln.

Amylweinsäure, $C_4H_5(C_5H_{11})O_6$. — Sie wurde 1844 von Balard entdeckt und von Breunlin (Ann. 91, 314) ausführlicher studirt. — Man digerirt 5 Th. Weinsäure mit 3 Th. Amylalkohol mehrere Tage bei 130⁰ und bekommt einen Syrup, der bei langsamem Erkalten zu weichen warzenförmigen Krystallen erstarrt. — Die Amylweinsäure löst sich leicht in Alkohol, weniger in Aether, sehr schwer in wenig Wasser und wird aus der wässrigen Lösung durch mehr Wasser wieder ölförmig abgeschieden.

Die meisten amylweinsauren Salze sind löslich in Wasser und werden nicht beim Kochen ihrer wässrigen Lösung, wohl aber beim Trocknen bei 100⁰ zersetzt. — Amylweinsaures Barium, $C_4H_4Ba(C_5H_{11})O_6 + H_2O$. Bei der Neutralisation der wässrigen Lösung der Säure mit kohlensaurem Barium entsteht ein zäher Schaum, der nach dem Waschen mit Wasser an heissen Alkohol amylweinsaures Barium abgiebt, das aber aus dieser Lösung nicht krystallisirt; aus der vom Schaum getrennten Lösung setzt sich das Salz beim Verdunsten in perlmutterglänzenden Blättern ab.

§. 238. Traubensäure, $\left.\begin{matrix}C_4H_4O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 + H_2O$. — Sie wurde 1822 bis 1824 von Kestner in Thaun bei der fabrikmässigen Darstellung der Weinsäure in grosser Menge gewonnen, dann 1853 von Pasteur zuerst wieder künstlich dargestellt und in kleiner Menge in dem rohen Weinstein aufgefunden. — Die bei der Reinigung des rohen Weinsteins resultirende Mutterlauge wird mit Kreide behandelt, das unlösliche Calciumsalz mit Schwefelsäure zerlegt und aus der vom Gyps filtrirten Lösung durch Verdunsten ein Gemenge von Weinsäure- und Traubensäurekrystallen erhalten; die weissen Traubensäurekrystalle werden von den durchsichtigen Weinsäurekrystallen durch Auslesen getrennt und für sich umkrystallisirt. — Rechts- oder linksweinsaures Cinchonin erhält man 5 bis 6 Stunden auf 170⁰, behandelt die schwarze harzige Masse wiederholt mit siedendem Wasser, filtrirt und fällt nach dem Erkalten mit überschüssigem Chlorcalcium traubensaures Calcium, das wie das weinsaure Calcium (§. 235) zerlegt wird. (Pasteur, Ann. 88, 211.)

Die Traubensäure krystallisirt in Säulen des triklinischen Systems, die ihr Krystallwasser erst bei 100⁰ verlieren, sich in 5,7 Th. Wasser von 15⁰ und 48 Th. kaltem Alkohol von 0,809 spec. Gew. lösen. In höherer Temperatur und gegen fast alle Reagentien verhält sich die Traubensäure wie die Weinsäure. — Sie bringt in Chlorcalcium-, salpetersaurer Calcium- und Gypslösung Niederschläge hervor, freie Weinsäure fällt diese Salzlösungen nicht; das traubensaure Calcium löst sich in Salzsäure und wird durch Ammoniak aus dieser Lösung sogleich wieder gefällt, während weinsaures Calcium erst nach mehreren Stunden nach Zusatz des Ammoniaks aus der salzsauren Lösung niederfällt.

Die Traubensäure lässt sich in Rechts- und Linksweinsäure zerlegen. Zu dem Ende sättigt man gleiche Gewichtstheile der Säure mit Natron und Ammoniak und überlässt die gemischten Lösungen der allmäligen Verdunstung. Es setzen sich grosse Krystalle von rechts- und linksweinsaurem Natrium-Ammonium ab, die man an der Lage der

hemiedrischen Flächen unterscheidet, welche bei dem rechtsweinsauren Salze an der rechten, bei dem linksweinsauren Salze an der linken Seite liegen. Man sondert hiernach die Krystalle, fällt aus der Lösung der vereinigten gleichartigen Krystalle mit salpetersaurem Blei das Bleisalz und zerlegt dieses mit Schwefelsäure. — Aus der Lösung des traubensauren Cinchonicins krystallisirt bei einer gewissen Concentration vorzugsweise linksweinsaures Cinchonicin, während das rechtsweinsaure in Lösung bleibt. (Pasteur l. c.)

Beim Vermischen concentrirter Lösungen von Rechts- und Linksweinsäure scheiden sich unter Wärmeentwickelung Krystalle von Traubensäure ab.

Die traubensauren Salze gleichen in hohem Grade den weinsauren, nur kommen an ihnen keine hemiedrischen Flächen vor und sie sind optisch unwirksam. Die meisten sind von Fresenius (Ann. 41, 1; 53, 230) untersucht.

Neutrales traubensaures Kalium, $C_4H_4K_2O_6 + 2H_2O$. Leicht lösliche, luftbeständige Krystalle. Saures, $C_4H_5KO_6$. In 180 Th. Wasser von 19° und in 14,3 Th. kochendem Wasser lösliche Krystalle. — Neutrales traubensaures Calcium, $C_4H_4Ca_2O_6 + 4H_2O$, ist ein amorpher oder krystallinischer Niederschlag, der sich nicht in Essigsäure löst.

Methyltraubensäure, $2[C_4H_5(CH_3)O_6] + H_2O$. Sie wird wie die Methylweinsäure dargestellt, der sie auch vollkommen gleicht. (Guérin-Varry, Ann. 22, 252.)

Aethyltraubensäure, $[C_4H_5(C_2H_5)O_6] + H_2O$. Von ihr gilt das früher von der Aethylweinsäure Angeführte. — Ihre Salze gleichen den äthylweinsauren Salzen, geben aber weniger schöne Krystalle und enthalten mehr Krystallwasser. (Guérin-Varry, Ann. 22, 245.)

§. 239. Optisch unwirksame Weinsäure, welche jedoch nicht, wie die Traubensäure, in Rechts- und Linksweinsäure zerlegbar ist, entsteht bei mehrstündigem Erhitzen des traubensauren Cinchonins (oder weinsauren Cinchonins, welches dabei zuerst in traubensaures Salz übergeht) auf 170°. Hat man aus der Lösung der erhitzten Masse mit Chlorcalcium das traubensaure Calcium gefällt und sogleich abfiltrirt, so setzt sich nach 24 Stunden aus dem Filtrat eine Krystallisation des Calciumsalzes dieser optisch unwirksamen Weinsäure ab. — Sie selbst und ihre Salze krystallisiren gut. (Pasteur, Ann. 88, 212.)

§. 240. Metaweinsäure, $\left.\begin{matrix}C_4H_4O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$. — Von Braconnot 1831 entdeckt, von ihm, Erdmann (Ann. 21, 9) und Gerhardt und Laurent (Ann. 70, 348) untersucht. — Sie bildet sich bei langsamem Erhitzen der Weinsäure auf 170° bis 180°, bis vollkommene Schmelzung eingetreten ist, wobei kein Gewichtsverlust stattfindet, und besitzt dann das Aussehen von durchsichtigem Gummi, der bei gelindem Erwärmen oder längerem Aufbewahren undurchsichtig und krystallinisch wird.

Die Metaweinsäure ist zerfliesslich, ihre Lösung lenkt das polarisirte Licht nach rechts ab. Ihre Salze haben dieselbe Zusammensetzung wie die weinsauren, aber andere Krystallform und sind leichter löslich

als diese; beim Kochen ihrer Lösung verwandeln sie sich in weinsaure Salze.

Saures metaweinsaures Ammonium, $C_4H_5(NH_4)O_6$, fällt in Form kleiner zusammenstehender Nadeln, welche das Ansehen einer in der Mitte etwas aufgetriebenen Spindel zeigen, wenn man zu einer concentrirten Lösung eben geschmolzener Weinsäure Ammoniak in unzureichender Menge fügt; es ist weit löslicher als das saure weinsaure Ammonium, fällt auch nicht, wie dieses, die Calciumsalze, und erst nach Zusatz von Ammoniak entsteht in einer concentrirten Calciumlösung ein Niederschlag von metaweinsaurem Calcium. — Metaweinsaures Calcium, $C_4H_4Ca_2O_6 + 4H_2O$, fällt zuweilen im ersten Augenblick flockig, wird dann nach einigen Secunden körnig und lässt unter dem Mikroskop linsenförmige Körner oder Prismen mit unsymmetrischen Enden erkennen. Das einmal körnig gewordene metaweinsaure Calcium löst sich schwierig in kochendem Wasser, indem es sich in weinsaures Salz umsetzt, leicht in kaltem Wasser, dem etwas Salzsäure oder Salpetersäure zugefügt ist.

Isoweinsäure, $\left.\begin{matrix}C_4H_5O_5\\H\end{matrix}\right\}O$. (Tartralsäure nach Frémy, s. unten.) — Bei längerem Schmelzen der Weinsäure entsteht diese Säure immer zugleich neben Metaweinsäure (Gerhardt und Laurent l. c.) und ist von dieser durch das Calciumsalz zu unterscheiden, welches in Wasser leicht löslich ist; die neutralen Salze besitzen dieselbe Zusammensetzung wie die sauren weinsauren und metaweinsauren Salze, und beim Kochen ihrer Lösung oder Erhitzen der syrupförmigen Salze setzen sie sich zu sauren metaweinsauren Salzen um.

Isoweinsaures Calcium, $C_4H_5CaO_6$, stellt man aus dem löslichen Weinsäureanhydrid dar, welches in kaltem Wasser gelöst, mit Ammoniak gesättigt und mit einer concentrirten Lösung von essigsaurem Calcium vermischt wird. Es entsteht kein Niederschlag, aber auf Zutropfen von Alkohol scheidet sich isoweinsaures Calcium als kaum gefärbtes Oel ab, das nach dem Abgiessen der überstehenden Flüssigkeit und Durchkneten mit Weingeist schnell fest und wie krystallinisch wird, unter dem Mikroskop jedoch keine regelmässige Form erkennen lässt. Isoweinsaures Calcium löst sich leicht in Wasser und liefert eine neutrale Lösung, die beim Kochen unter Abscheidung von neutralem metaweinsaurem Calcium saure Reaction annimmt. — Isoweinsaures Ammonium und Kalium sind nicht krystallisirende, syrupartige, zerfliessliche Salze.

Nach Frémy (Ann. 29, 142; 78, 297) ist die Isoweinsäure, von ihm Tartralsäure genannt, keineswegs isomerisch mit der Weinsäure, sondern letztere soll bei 170° unter Verlust von $\frac{1}{2}H_2O$ in Tartralsäure übergehen. Die Zusammensetzung dieser Säure ist nach Frémy: $C_4H_{5\frac{1}{2}}O_{11\frac{1}{2}}$ und die ihrer Salze, z. B. des Calciumsalzes: $C_4H_4Ca_{1\frac{1}{2}}O_{11\frac{1}{2}}$; er stellte reine Tartralsäure durch so lange dauerndes Erhitzen der Weinsäure auf 170° dar, dass mit Kalk nur ein in Wasser lösliches Salz (Abwesenheit von Weinsäure) und in essigsaurem Calcium kein Niederschlag von tartrelsaurem Calcium ($C_4H_4CaO_{11}$ nach Frémy) hervorgebracht wurde; durch Digestion der Lösung dieser Säure mit kohlensaurem Calcium und Fällen mit Alkohol stellte er reines tartralsaures Calcium dar.

§. 241. Weinsäureanhydrid, $C_4H_4O_5$. — Von dieser Verbindung existiren zwei Modificationen: Ein lösliches Weinsäureanhydrid, das bei raschem Erhitzen der Weinsäure bis zum Auf-

blähen und Festwerden entsteht; es wurde 1838 von Frémy (Ann. 29, 152; 78, 315) entdeckt und Tartralsäure genannt, und darauf von Gerhardt und Laurent (Ann. 70, 356) wieder untersucht. Ein unlösliches Weinsäureanhydrid, welches beim Erhitzen der löslichen Modification auf 150° sich bildet. (Frémy l. c.)

Zur Darstellung des unlöslichen Anhydrids werden 15 bis 20 Gr. gepulverter Weinsäure in einer Schale über freiem Feuer in 4 bis 5 Minuten bis zum Aufblähen (Bildung des löslichen Anhydrids), dann noch einige Zeit im Oelbade auf 150° erhitzt, mit kaltem Wasser gewaschen und im Vacuum getrocknet. — Weisses, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches Pulver, das in längerer Berührung mit Wasser oder beim Kochen mit demselben in Weinsäure verwandelt wird und Ammoniakgas unter Wärmeentwickelung absorbirt.

Das lösliche Anhydrid ist eine schwammige, gelbliche, zerfliessliche Masse von saurer Reaction, die beim Kochen ihrer wässrigen Lösung zuerst in Metaweinsäure, dann in Weinsäure und bei Behandlung mit Alkalien in Isoweinsäure verwandelt wird. — Wird die wässrige Lösung mit essigsauren Salzen vermischt, so entstehen Salze des Weinsäureanhydrids von der Zusammensetzung $C_4H_3MO_5$, die sich mit kochendem Wasser zu metaweinsauren oder weinsauren Salzen und zu freier Metaweinsäure oder Weinsäure umsetzen. — Das Calciumsalz, $C_4H_3CaO_5$, fällt beim Eintropfen einer concentrirten Lösung des Anhydrids in eine überschüssige Lösung des Chlorcalciums oder essigsauren Calciums syrupartig nieder; es ist in Wasser und Weingeist unlöslich und wird in Berührung mit letzterem fest. — Das Bleisalz, $C_4H_3PbO_5$, wird auf gleiche Weise dargestellt. Das trockne Anhydrid scheint beim Erhitzen mit Bleioxyd auf 150° unter Wasserentwickelung $C_4H_2Pb_2O_5$ zu bilden.

Frémy (l. c.) nennt das lösliche Weinsäureanhydrid Tartrelsäure und giebt ihren Salzen die Formel $C_4H_4MO_{11}$. Beim Erhitzen auf 170° soll sie unter Wasserverlust in unlösliches Weinsäureanhydrid übergehen. Das einzige rein darstellbare (von tartralsaurem Salze freie) Salz der Tartrelsäure ist das Calciumsalz, $C_4H_4CaO_{11}$, welches durch Fällen der erhitzten Weinsäure mit essigsaurem Calcium gewonnen wird; Blei-, Strontium- und Bariumsalze auf gleiche Weise dargestellt sind immer gemengt mit tartralsauren Salzen.

§. 242. Amide der Weinsäure. — Aus dem Weinsäureäther hat Demondésir (Ann. 80, 303) durch gemässigte Einwirkung alkoholischer Ammoniakflüssigkeit Tartraminsäureäther (Tartramethan), $\left[\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ H \\ C_4H_4O_4 \end{matrix}\right\} N \\ \left.\begin{matrix} C_4H_4O_4 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O \end{matrix}\right]$, gewonnen, der bei vorsichtiger Zersetzung mit Alkalien in Wasser und Alkohol leicht lösliche Tartraminsäure, mit Ammoniak Tartramid liefert. — Tartraminsaures Ammonium wurde schon früher von Laurent durch Ueberleiten des Ammoniaks über mit Alkohol befeuchtetes Weinsäureanhydrid dargestellt. Man bekommt zwei Schichten, von welchen die obere Alkohol ist, die untere das tartraminsaure Ammonium enthält, das in Wasser in allen Verhältnissen, in Weingeist nicht löslich ist und von diesem aus der wässrigen Lösung als Flüssigkeit abgeschieden wird; beim Erhitzen wird das flüs-

sige tartraminsaure Ammonium fest und etwas krystallinisch. In einer Mischung von Chlorcalcium und tartraminsaurem Ammonium entsteht nach Zusatz von Alkohol ein beim Kochen zusammenballender Niederschlag von tartraminsaurem Calcium, aus dem Pasteur (Ann. de Chim. et de Phys. [3.] 38, 454) die Tartraminsäure abgeschieden und in Form schöner Krystalle gewonnen hat.

Das Tartramid, $\left.\begin{matrix} C_4H_4O_4 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$, entsteht (Demondésir, Pasteur) bei längerer Einwirkung des Ammoniaks auf Weinsäureäther und schiesst aus der mit etwas Ammoniak versetzten wässrigen Lösung in schönen Krystallen mit hemiedrischen Flächen an. — Das auf gleiche Weise dargestellte Amid der Traubensäure krystallisirt bald mit, bald ohne Wasser, und besitzt andere Löslichkeit und Krystallform als das Tartramid.

§. 243. Nitroweinsäure. — Sie wurde 1852 von Dessaignes (Ann. 82, 362; 89, 339) entdeckt. — Sehr fein gepulverte Weinsäure löst man in dem $4^1/_2$fachen Gew. concentrirtester Salpetersäure, setzt unter stetem Umrühren ein gleiches Volumen Schwefelsäure hinzu und presst die dem Stärkekleister ähnliche Masse zwischen porösen Steinen; es bleibt eine weisse, seidenglänzende, an der Luft weisse Dämpfe ausstossende Masse, die man in wenig kaum lauem Wasser löst und durch sofortiges Erkälten auf 0° in langen, zwischen Papier abzupressenden Krystallen erhält. — Die Nitroweinsäure ist sehr wenig beständig; die mit Ammoniak gesättigte Lösung liefert bei Behandlung mit Schwefelammonium wieder Weinsäure. Die wässrige Lösung entwickelt einige Grade über 0° fortwährend Stickoxyd und Kohlensäure, zwischen 40° und 50° unter lebhaftem Aufbrausen Kohlensäure und giebt nach der Concentration Oxalsäure; lässt man dagegen die Lösung bei einer 30° nicht übersteigenden Temperatur freiwillig verdunsten, so setzen sich Krystalle der Tartronsäure ab.

Die Tartronsäure, $\left.\begin{matrix} C_3H_2O_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2$, die sich aus der Weinsäure nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Weinsäure.}}{C_4H_6O_6} + O_2 = C_3H_4O_5 + H_2O + CO_2$$

bilden kann, krystallisirt in ziemlich grossen Prismen, die bei 100° unverändert bleiben, bei 175° schmelzen, Wasser und Kohlensäure entwickeln und einen Rückstand von Glycolid lassen (§. 158):

$$C_3H_4O_5 = H_2O + CO_2 + \underset{\text{Glycolid.}}{C_2H_2O_2}.$$

Die Tartronsäurelösung bringt in Blei-, Silber-, Quecksilberoxydul- und Sublimatlösung bald krystallinisch werdende Niederschläge hervor, auch essigsaures Barium, Calcium und Kupfer werden von ihr gefällt, aber nicht Chlorbarium, Chlorcalcium, Bittersalz, Eisenvitriol und Eisenchlorid.

Das saure tartronsaure Ammonium krystallisirt gut, schmilzt bei 150°, entwickelt Kohlensäure, später kohlensaures Ammonium und hinterlässt Glycolamid (§. 158):

$$C_3H_3(NH_4)O_5 = \underset{\text{Glycolamid.}}{C_2H_5NO_2} + CO_2 + H_2O.$$

Tartronsaures Silber, $C_3H_2Ag_2O_5$, ist ein Niederschlag.

§. 244. Brenztraubensäure und Brenzweinsäure. — Diese beiden Säuren sind Producte der trocknen Destillation der Weinsäure. Ihre Bildung kann nach folgenden Gleichungen geschehen:

$$\underset{\text{Weinsäure-anhydrid.}}{C_4H_4O_5} = \underset{\text{Brenztraubensäure.}}{C_3H_4O_3} + CO_2;$$

$$\underset{\text{Brenztraubensäure.}}{2\,C_3H_4O_3} = \underset{\text{Brenzweinsäure.}}{C_5H_8O_4} + CO_2.$$

Die Brenzweinsäure wäre demnach ein Zersetzungsproduct der Brenztraubensäure und ist auch wirklich bei Destillation dieser erhalten. Die Zersetzung der Weinsäure in höherer Temperatur erfolgt nicht glatt nach den angegebenen Gleichungen, sondern es treten daneben noch viele andere Zersetzungsproducte auf. (§. 235.)

Brenztraubensäure, $\left.\begin{matrix}C_3H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O$. — Berzelius entdeckte diese Säure 1830 (Pogg. Ann. 36, 1) und später wurde sie wieder von Völckel (Ann. 89, 65) untersucht. — In einer Retorte wird Weinsäure einer allmälig bis auf 300° steigenden Temperatur ausgesetzt, das Destillat einer fractionirten Destillation unterworfen, das zwischen 140° und 180° Uebergehende besonders aufgefangen und aus diesem der zwischen 165° bis 170° siedende Theil abgeschieden, welcher nach mehrtägigem Verweilen im Vacuum über Schwefelsäure und festem Aetzkali (nachdem ungefähr $^1/_4$ verdunstet ist) aus reiner Brenztraubensäure besteht. — Aus ihren Salzen lässt sich die Brenztraubensäure nicht unverändert wieder abscheiden. — Sie ist eine schwach gelbliche Flüssigkeit, von nicht starkem, der Essigsäure ähnlichem Geruche, siedet bei etwa 165°, wobei aber jedesmal geringe Zersetzung in Kohlensäure und einen gefärbten syrupartigen Rückstand stattfindet, verdunstet bei gewöhnlicher Temperatur oder in gelinder Wärme ohne Rückstand; ihr spec. Gew. bei 18° ist 1,288. In Wasser, Weingeist und Aether ist sie in allen Verhältnissen löslich, die Lösung zersetzt sich etwas beim Stehen. Von Salpetersäure wird sie zu Oxalsäure oxydirt, Salzsäure ist ohne Einwirkung, concentrirte Schwefelsäure löst sie mit schwacher Färbung und zersetzt sie beim Erhitzen. — Die aus den Salzen, z. B. Bleisalz, mit Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure liefert beim Verdunsten im Vacuum einen schwach gelben Syrup, der aus schon etwas zersetzter Brenztraubensäure besteht, mit Metallen nur amorphe Salze bildet und beim Erhitzen über 200° Brenzweinsäure, Kohlensäure und, wenn die Destillation nicht bis zu Ende geführt wurde, einen dickflüssigen, stark gefärbten Rückstand giebt.

Die brenztraubensauren Salze können krystallisirt erhalten werden, wenn man ihre Lösung im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet; beim Kochen der Lösung krystallisiren sie nicht mehr, sondern liefern amorphe, gelb gefärbte Salze.

Brenztraubensaures Blei, $C_3H_3PbO_3$, setzt sich nach einigen Stunden aus der mit Bleizucker vermischten Lösung der Brenztraubensäure als körniges Pulver ab. — Brenztraubensaures Silber, $C_3H_3AgO_3$, fällt in Blättern, wenn zu brenztraubensaurem Natrium Silberlösung gefügt wird, und lässt sich aus heissem Wasser bei Abhaltung des Lichts umkrystallisiren.

Brenzweinsäure, $\left.\begin{matrix}C_5H_6O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$. — Val. Rose erklärte 1807 zuerst die schon längst unter den Destillationsproducten des Weinsteins beobachtete Säure für eine eigenthümliche, darauf wurde sie ausführlicher von Gruner, Pelouze (J. f. prakt. Ch. 3, 54), Weniselos (Ann. 15, 147) und zuletzt von Arppe (Ann. 66, 73) untersucht. Sie ist isomerisch mit der Lipinsäure und diese ist zuweilen für Brenzweinsäure gehalten (z. B. von Schlieper, Ann. 70, 121); erst Wirz bewies die Verschiedenheit beider. (§. 198.)

Am vortheilhaftesten erhitzt man nach Arppe die mit gleichen Theilen Bimsteinpulver gemengte Weinsäure in einer geräumigen Retorte über freiem Feuer, welche Operation bei 2 Pfd. der Säure etwa 12 Stunden dauert, vermischt das stark saure Destillat mit Wasser, entfernt das brenzliche Oel durch Filtration durch ein genässtes Filter und verdunstet das Filtrat bis zur anfangenden Krystallisation; die in der Ruhe herauskrystallisirende Brenzweinsäure wird auf Papier unter eine Glocke neben Alkohol gestellt, dessen Dämpfe sich auf der Säure niederschlagen, das noch anhängende Oel lösen und von dem untergelegten Papier aufgesogen werden; endlich digerirt man die fast reine Säure noch einige Zeit mit Salpetersäure und bringt zur Krystallisation. Die Ausbeute beträgt 7 Proc. der angewandten Weinsäure.

Zu Sternen und Kugeln vereinigte kleine wasserhelle Säulen, die sich leicht in Wasser, Weingeist und Aether lösen, bei 100° schmelzen, bei 190° ins Sieden kommen und sich unter allmäliger Erhöhung des Siedepunktes auf 220° theilweise in das Anhydrid und Wasser zerlegen. Die reine Brenzweinsäure wird von heisser Salpetersäure nicht zersetzt, wohl aber die mit Brenzöl verunreinigte; concentrirte Schwefelsäure bildet mit ihr in der Kälte eine farblose Lösung, verkohlt sie aber in der Wärme.

Die brenzweinsauren Salze sind fast alle krystallisirbar und löslich in Wasser.

Saures brenzweinsaures Ammonium, $C_5H_7(NH_4)O_4$, bildet leicht lösliche wasserhelle Krystalle, die bei 140° anfangen sich zu zersetzen. — Neutrales brenzweinsaures Kalium, $C_5H_6K_2O_4 + H_2O$, krystallisirt in zerfliesslichen Warzen. Das saure Salz, $C_5H_7KO_4$, bildet schwerer lösliche, grosse Säulen. — Neutrales brenzweinsaures Calcium, $C_5H_6Ca_2O_4 + 2H_2O$, ist ein weisses, in Wasser sehr schwer lösliches Krystallpulver. — Neutrales brenzweinsaures Blei, $C_5H_6Pb_2O_4 + 2H_2O$, wird aus Bleizucker oder Bleiessig durch freie Brenzweinsäure gefällt und setzt sich aus der heissen wässrigen Lösung beim Erkalten in Krystallen ab. — Brenzweinsaures Silber, $C_5H_6Ag_2O_4$, ist ein weisser käsiger, am Lichte sich schwärzender Niederschlag.

Brenzweinsäure-Aethyläther, $C_5H_6(C_2H_5)_2O_4$, durch Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung der Brenzweinsäure in absolutem Alkohol dargestellt, ist ein aromatisch riechendes Liquidum von 1,016 spec. Gew. bei $18^0,5$, das bei 218^0 unter theilweiser Zersetzung siedet; in Berührung mit Wasser wird es allmälig sauer.

Brenzweinsäureanhydrid, $C_5H_6O_2, O$. — Geschmolzene Brenzweinsäure wird mit glasiger Phosphorsäure destillirt bis sich der Rückstand bräunt, von diesem der beim Erkalten noch flüssig bleibende Theil abgegossen und hiervon bei $190^0\ {}^2/_3$ abdestillirt.

Es ist ein öliges, bei 20^0 geruchloses, bei 40^0 nach Essigsäure riechendes Liquidum, welches bei -10^0 noch flüssig ist und über 230^0 siedet; von Wasser, in welchem es sich kaum löst, wird es langsam in Brenzweinsäure verwandelt.

Imid der Brenzweinsäure (Pyrotartrimid), $\left.\begin{matrix}C_5H_6O_2\\H\end{matrix}\right\}N$. — Saures brenzweinsaures Ammonium wird bei möglichst niedriger Temperatur der Destillation unterworfen und das Destillat durch Lösen in wenig Wasser, Abpressen der abgeschiedenen Krystalle und Verweilen über Schwefelsäure vollständig gereinigt.

Dieses Imid krystallisirt in feinen glänzenden Nadeln, löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether, den Säuren und Alkalien, schmilzt bei 66^0, sublimirt schon bei 100^0 und kommt bei 280^0 ins Kochen, ohne constanten Siedepunkt zu besitzen. — Es reagirt sauer, vermag aber nicht die Kohlensäure auszutreiben, löst Bleioxyd in grosser Menge und liefert beim Verdunsten dieser Lösung eine gummige Masse, welche von Wasser unter Abscheidung von Bleioxydhydrat zerlegt wird. — Silberoxyd wird von Pyrotartrimid wenig gelöst. (Arppe, Ann. 87, 231. Biffi, Ann. 91, 105.)

Citronensäuregruppe.

§. 245. Die Säure, von welcher die übrigen dieser Gruppe abgeleitet werden, ist die dreibasische Citronensäure $C_6H_8O_7$. Aus ihr entsteht beim Erhitzen zuerst durch Abgabe von H_2O die ebenfalls dreibasische Aconitsäure, $C_6H_6O_6$, welche auch in mehreren Pflanzen angetroffen wird und die bei stärkerem Erhitzen unter Kohlensäureentwickelung zwei isomerische zweibasische Säuren, Citraconsäure und Itaconsäure, $C_5H_6O_4$, liefert; eine dritte, mit den beiden vorhergehenden isomerische zweibasische Säure, die Mesaconsäure, wird beim Erhitzen der Citraconsäure mit Salpetersäure erhalten. — Diese Säuren stehen noch isolirt, wir kennen keine Homologen derselben. Mehrere schon früher beschriebene Verbindungen können auf verschiedenen Wegen aus ihnen erhalten werden: Aceton bei trockner Destillation und beim Erhitzen der Citronensäure und Aconitsäure mit concentrirter Schwefelsäure oder Phosphorsäure, Oxalsäure und Essigsäure beim Erhitzen mit Kalihydrat, Bernsteinsäure bei der Gährung des aconitsauren Calciums u. s. w.

§. 246. Citronensäure, $\left.\begin{matrix}C_6H_5O_4\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$. — Sie wurde 1784 von Scheele entdeckt. — Sie findet sich frei oder als Kalium- oder Calciumsalz sehr verbreitet im Pflanzenreiche, z. B. in den Citronen, Stachelbeeren, Johannisbeeren, Vogelbeeren; häufig tritt sie zugleich mit Aepfelsäure und Weinsäure auf.

Citronensaft lässt man bis zu beginnender Gährung stehen, worauf er sich leicht durch Filtration vom Schleim befreien lässt; man neutralisirt ihn dann in der Wärme mit Kreide, zuletzt mit Kalkmilch, wäscht den Niederschlag von citronensaurem Calcium mit heissem Wasser und zersetzt ihn mit einem geringen Ueberschuss verdünnter Schwefelsäure; die vom Gyps filtrirte Flüssigkeit liefert nach der Concentration Krystalle von Citronensäure.

Die Citronensäure krystallisirt in grossen wasserhellen Krystallen, über deren Krystallwassergehalt verschiedene Angaben vorliegen: So sollen beim freiwilligen Verdunsten der wässrigen Lösung bei 16° bis 30° Krystalle von der Zusammensetzung $C_6H_8O_7 + H_2O$ (die käufliche Säure) und beim langsamen Erkalten der bei 100° gesättigten Lösung Krystalle von der Zusammensetzung $2(C_6H_8O_7) + H_2O$ erhalten werden; nach anderen Chemikern ist die Citronensäure aber wasserfrei und das angebliche Krystallwasser, welches bei 100° oder im Vacuum über Schwefelsäure entweicht, wäre nur eingeschlossene Mutterlauge. Sie löst sich in $^3/_4$ Th. kaltem, $^1/_2$ Th. heissem Wasser und auch in Weingeist und Aether. Die wässrige Lösung schimmelt beim Aufbewahren.

Die Citronensäure schmilzt beim Erhitzen — häufig schon bei 100° — in ihrem Krystallwasser, entwickelt darauf bei 175° Wasser, etwas Aceton, Kohlenoxyd und Kohlensäure und ist dann in Aconitsäure verwandelt:

$$C_6H_8O_7 = \underset{\text{Aconitsäure.}}{C_6H_6O_6} + H_2O.$$

Kohlenoxyd, Kohlensäure und Aceton scheinen Producte einer secundären Zersetzung zu sein. Bei stärkerem Erhitzen tritt Kohlensäure aus und es zeigen sich ölige Streifen im Retortenhalse, die zum Theil in der Vorlage zu einer krystallinischen Masse von Itaconsäure erstarren, zum Theil ölig bleiben und aus Citraconsäureanhydrid bestehen; zuletzt kommen braune Brenzöle und in der Retorte bleibt etwas Kohle. Die Bildung der Itaconsäure und des Citraconsäureanhydrids erfolgt nach den Gleichungen:

$$\underset{\text{Aconitsäure.}}{C_6H_6O_6} = \underset{\text{Itaconsäure.}}{C_5H_6O_4} + CO_2;$$

$$C_5H_6O_4 = \underset{\text{Citraconsäure-anhydrid.}}{C_5H_4O_3} + H_2O.$$

Die mit Bimstein gemengte Säure entwickelt schon bei 155° reines Kohlensäuregas.

Die Citronensäure wird von kochender Salpetersäure langsam zu Oxalsäure, Essigsäure und Kohlensäure oxydirt, liefert mit Braunstein

und verdünnter Schwefelsäure erwärmt Ameisensäure und Kohlensäure, beim Schmelzen mit Kalihydrat Oxalsäure und Essigsäure:

$$C_6H_8O_7 + H_2O = \underset{\text{Oxalsäure.}}{C_2H_2O_4} + 2\,\underset{\text{Essigsäure.}}{C_2H_4O_2}.$$

Mit concentrirter Schwefelsäure entwickelt sie in gelinder Wärme Kohlenoxyd und Aceton, in höherer Temperatur noch Kohlensäure und schweflige Säure; mit syrupdicker Phosphorsäure treten beim Erhitzen ebenfalls Kohlenoxyd, Kohlensäure und Aceton auf, und bei Behandlung der Lösung in verdünnter Schwefelsäure mit übermangansaurem Kalium erhält man ebenfalls Aceton, ferner Kohlensäure und eine die Augen stark reizende Verbindung, vielleicht Acrylsäure.

Chlor im Sonnenlichte durch die concentrirte Citronensäurelösung geleitet bildet ohne Kohlensäureentwickelung sehr langsam sechsfach gechlortes Aceton. Citronensaures Natrium wird vom Chlor im Sonnenlichte nur sehr langsam angegriffen und es entstehen Kohlensäure, Chloroform, ein bei 189° siedendes Oel — $C_5Cl_8O_2$ —, eine mit Bernsteinsäure isomerische flüchtige Säure und andere Producte. (Plantamour, Berz. Jahresber. 26, 428.) — Brom entwickelt aus der Lösung des citronensauren Natriums Kohlensäure, und Kali fällt dann ein Gemisch von Bromoform und Bromoxaform.

Phosphoroxychlorid wirkt so heftig auf citronensaures Natrium, dass tief eingreifende Zersetzungsproducte entstehen. — Fein gepulverte Citronensäure (1 Mol.) mit Phosphorchlorid (3 Mol.) vermischt entwickelt etwas Salzsäure, und bei gelindem Erwärmen bildet sich eine rosenroth gefärbte Flüssigkeit, die endlich zu einem Brei von Nadeln gesteht. Letztere sollen $C_6H_8O_6Cl_2$ zusammengesetzt sein und die Zersetzung nach der Gleichung

$$C_6H_8O_7 + PCl_5 = C_6H_8O_6Cl_2 + POCl_3$$

erfolgen. Erwärmt man die Mischung länger im Wasserbade, so färbt sie sich unter bedeutender Salzsäureentwickelung immer dunkler roth und liefert bei der Zersetzung mit Wasser Aconitsäure, besteht also wohl aus dem Chlorür dieser Säure. (Pebal, Ann. 98, 73.)

Die Citronensäure und ihre löslichen Salze geben mit überschüssigem Kalkwasser vermischt in der Kälte keinen Niederschlag; in der Siedhitze fällt citronensaures Calcium, das sich beim Erkalten fast vollständig wieder löst. In Kalilauge ist das citronensaure Calcium — wie das weinsaure Salz — in der Kälte löslich und wird beim Erhitzen der Lösung kleisterartig abgeschieden.

Die Citronensäure bildet drei Reihen von Salzen, welche nach den allgemeinen Formeln:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5O_4\\MH_2\end{matrix}\right\}O_3,\qquad \left.\begin{matrix}C_6H_5O_4\\M_2H\end{matrix}\right\}O_3,\qquad \left.\begin{matrix}C_6H_5O_4\\M_3\end{matrix}\right\}O_3$$

Einbasisches oder zweifachsaures Salz.	Zweibasisches oder saures Salz.	Dreibasisches oder neutrales Salz.

zusammengesetzt sind. Sie sind vorzüglich von Heldt (Ann. 47, 57) untersucht.

Citronensaures Ammonium. Das neutrale Salz fällt in Oeltropfen, wenn eine weingeistige Lösung der Citronensäure mit Ammoniak neutralisirt wird. Die wässrige Lösung der Säure mit Ammoniak neutralisirt verliert beim Abdampfen Ammoniak und setzt rhombische Säulen des zweibasischen Salzes, $C_6H_6(NH_4)_2O_7$, ab. Neutralisirt man 1 Th. Citronensäure mit Ammoniak und fügt darauf noch 2 Th. Säure hinzu, so scheiden sich beim freiwilligen Verdunsten der Lösung kleine Prismen des einbasischen Salzes $C_6H_7(NH_4)O_7$ ab. — Citronensaures Calcium. Neutrales, $C_6H_5Ca_3O_7 + 2H_2O$. Auf Zusatz einer Chlorcalciumlösung zu citronensaurem Natrium scheidet sich diese Verbindung plötzlich als weisse, in der Hitze krystallinisch werdende Masse ab, die in kaltem Wasser löslicher ist, als in heissem. Die Lösung des Salzes in warmer Citronensäure liefert beim Abdampfen glänzende Blätter des zweibasischen Salzes, $C_6H_6Ca_2O_7 + H_2O$. — Das mit Wasser und etwas Bierhefe vermischte neutrale citronensaure Calcium geräth in Gährung, entwickelt Kohlensäure und Wasserstoff und bildet Buttersäure und Essigsäure (Personne) oder Propionsäure und Essigsäure (How). — Citronensaures Blei. Neutrales, $2(C_6H_5Pb_3O_7) + H_2O$, fällt als weisses Pulver beim Vermischen weingeistiger Lösungen des Bleizuckers und der Citronensäure. Zweibasisches Salz, $C_6H_6Pb_2O_7 + H_2O$, wird durch Vermischen kochender Citronensäure mit kochender Bleizuckerlösung, so lange sich der entstehende Niederschlag wieder löst, und langsames Erkalten oder Verdunsten der abgegossenen Flüssigkeit in leicht löslichen Prismen erhalten. — Citronensaures Silber, $C_6H_5Ag_3O_7$, ist ein weisser schwerer Niederschlag, der bei 100° von Wasserstoff in ein braunes Gemenge von freier Citronensäure und citronensaurem Silberoxydul verwandelt wird.

§. 247. Die Aether der Citronensäure stellt man nach Demondésir (Ann. 80, 302) nach derselben Methode wie die der Aepfelsäure (§. 230) und Weinsäure (§. 237) dar. Es bilden sich bei dieser Bereitung neben den neutralen Aethern immer noch Aethersäuren. — Der neutrale Citronensäure-Methyläther bildet nach diesem Chemiker schöne Krystalle, die Bimethylcitronensäure mit Calcium ein in Weingeist leicht lösliches Salz, die Methylcitronensäure mit demselben Metall ein in Wasser, aber nicht in Weingeist lösliches Salz. Die neutralen Citronensäureäther geben mit alkoholischer Ammoniakflüssigkeit zuletzt Citramid, $\left.\begin{matrix}C_6H_5O_4\\H_3\\H_3\end{matrix}\right\}N_3$, von welchem nur bekannt ist, dass es krystallisirt und sich wenig in Wasser löst.

Citronensäure-Methyläther, $C_6H_5(CH_3)_3O_7$. (St. Evre, J. f. prakt. Ch. 37, 437.) — Die mit trocknem Salzsäuregas gesättigte Lösung der Citronensäure in Holzgeist setzt nach dem Erhitzen auf 90° — zur Entfernung des Holzgeistes und Chlormethyls — zu Sternen vereinigte Säulen dieser Verbindung ab.

Citronensäure-Aethyläther, $C_6H_5(C_2H_5)_3O_7$. — Nach Malaguti (Ann. 21, 267) bringt man 2 Th. gepulverte Citronensäure und 11 Th. Weingeist in eine tubulirte Retorte, fügt allmälig 5 Th. concentrirte Schwefelsäure hinzu und destillirt etwa $1/3$ des Weingeistes ab, bis der Geruch nach Aether deutlich wahrzunehmen ist, wäscht darauf den Rückstand mit Wasser, verdünnter Kalilauge und wieder Wasser, löst ihn in Weingeist, entfärbt die Lösung mit Thierkohle und verdunstet im Vacuum. Aus 100 Th. Citronensäure soll man 6 Th. des Citronensäureäthers gewinnen, während die Methode Demondésir's aus 250 Th. Citronensäure 200 Th. des Aethers liefert. Nach Pebal (Ann. 98, 67) ist der nach Malaguti's Methode dargestellte Citronen-

säureäther nicht rein. — Der Citronensäureäther ist ein klares Oel von 1,142 spec. Gew. bei 21°, schwach nach Olivenöl riechend, bei 270° sich färbend, bei 280° unter theilweiser Zersetzung siedend und in Wasser etwas löslich.

Amylcitronensäure, $C_6H_7(C_5H_{11})O_7$. (Breunlin, Ann. 91, 318.) — Man lässt 105 Th. Citronensäure mit 44 Th. Fuselöl längere Zeit bei 120° digeriren, worauf sich bei langsamem Erkalten in Wasser, Weingeist und Aether lösliche Wärzchen der Amylcitronensäure absetzen. Das saure amylcitronensaure Calcium, $C_6H_6Ca(C_5H_{11})O_7$, setzt sich beim Erkalten einer heiss gesättigten Lösung der Amylcitronensäure mit Kreide als blättrige Krystallmasse ab, die durch Umkrystallisiren leicht gereinigt werden kann.

Wird durch die Lösung der Amylcitronensäure in absolutem Weingeist in der Wärme trocknes Salzsäuregas geleitet, durch Erwärmen dann Salzsäure und Weingeist verdunstet, der Rückstand mit Soda und Wasser gewaschen und in ätherischer Lösung mit Thierkohle entfärbt, so bleibt beim Verdunsten des Aethers Aethyl-Amylcitronensäure, $C_6H_6(C_2H_5)(C_5H_{11})O_7$, als farblose, dicke Flüssigkeit zurück.

§. 248. Chloride der Citronensäure. (Pebal, Ann. 98, 73.) — Beim Schütteln von 1 Mol. entwässerter und gepulverter Citronensäure mit 3 Mol. Phosphorchlorid entsteht unter Wärme- und Salzsäureentwickelung eine schwach roth gefärbte Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einem Brei feiner Nadeln erstarrt. Beim Erwärmen im Wasserbade lösen sich die Krystalle, das noch überschüssige Phosphorchlorid zersetzt sich unter bedeutender Salzsäureentwickelung und beim Erkalten bilden sich in der rothen Flüssigkeit die Krystalle wieder, die nach dem Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff, Abpressen zwischen Papier und Darüberleiten eines Stromes trockner Luft fast frei von Phosphoroxychlorid erhalten werden können. — Sie zersetzen sich an feuchter Luft oder mit Wasser in Citronensäure und Salzsäure, entwickeln bei 100° Salzsäuregas und lassen einen geschmolzenen braunen, beim Erkalten weichen und halbkrystallinischen Rückstand, der sich mit Wasser in Aconitsäure verwandelt. Die Analyse hat zur Formel $C_6H_6O_6Cl_2$ für diese Verbindung geführt, welche nach der Gleichung

$$C_6H_8O_7 + 2PCl_5 = C_6H_6O_6Cl_2 + PCl_3O + PCl_3 + 2HCl$$

sich bilden könnte; die Zersetzungen mit Wasser und in der Wärme wären dann aber nicht erklärlich; diese führen vielmehr zur Formel $C_6H_8O_6Cl_2$ und die Gleichungen für Bildung und Zersetzung sind dann:

1. $\underset{\text{Citronensäure.}}{C_6H_8O_7} + PCl_5 = \underset{\text{Chlorür.}}{C_6H_8O_6Cl_2} + PCl_3O$.
2. $\underset{\text{Chlorür.}}{C_6H_8O_6Cl_2} + H_2O = \underset{\text{Citronensäure.}}{C_6H_8O_7} + 2HCl$.
3. $\underset{\text{Chlorür.}}{C_6H_8O_6Cl_2} = \underset{\text{Aconitsäure.}}{C_6H_6O_6} + 2HCl$.

Eine rationelle Formel lässt sich aber für die Verbindung $C_6H_8O_6Cl_2$ nicht aufstellen. (Nähme man die Zusammensetzung $C_6H_6O_5Cl_2$ — welche

aber zu sehr von den Resultaten der Analyse abweicht —, so wäre die rationelle Formel $C_6H_5O_4\left.\begin{matrix}H\\Cl_2\end{matrix}\right\}O$, mit welcher Bildung und Zersetzungen gut in Einklang zu bringen sind.)

§. 249. Bromoxoform, $C_3HBr_5O_2$ (isomerisch mit fünffach gebromter Propionsäure), ist 1845 von Cahours (Ann. 64, 35) bei Einwirkung des Broms auf wässrige citronensaure Alkalien erhalten. Es scheidet sich bei allmäligem Zusatz des Broms unter Kohlensäureentwickelung ein Oel ab, das bei der Destillation mit Wasser Bromoform übergehen lässt und darauf unter dem Wasser krystallisirt; dieser Rückstand ist unreines Bromoxoform, das aus heissem Weingeist umkrystallisirt wird. — Seidenglänzende lange Nadeln oder wasserhelle Tafeln, welche bei 74° bis 75° schmelzen und beim Erhitzen unter geringer Zersetzung sublimiren, in Wasser nicht, in Weingeist und Aether leicht löslich sind. — Es zerlegt sich mit kochender Kalilauge in Bromoform, Oxalsäure und Bromwasserstoffsäure:

$$\underset{\text{Bromoxoform.}}{C_3HBr_5O_2} + 2H_2O = \underset{\text{Bromoform.}}{CHBr_3} + \underset{\text{Oxalsäure.}}{C_2H_2O_4} + 2HBr.$$

§. 250. Aconitsäure, $\left.\begin{matrix}C_6H_3O_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$. — Sie wurde 1820 von Peschier in Aconitum Napellus entdeckt, von Regnault und Braconnot in einigen Equisetarten gefunden und zuerst für eine eigenthümliche Säure (Equisetsäure), darauf für Maleinsäure gehalten und erst von Baup (Ann. 77, 293) als Aconitsäure erkannt; ferner findet sie sich in Delphinium Consolida (Wicke) und entsteht bei kürzerem Erhitzen der Citronensäure. (Dahlström, J. f. prakt. Ch. 14, 355.)

Das aus dem Extracte von Aconitum Napellus sich absetzende aconitsaure Calcium wird in sehr verdünnter Salpetersäure gelöst, mit Bleizucker vermischt und der Niederschlag von aconitsaurem Blei mit Schwefelwasserstoff zersetzt; die vom Schwefelblei filtrirte Flüssigkeit wird verdunstet, der Rückstand in Aether aufgenommen und die ätherische Lösung wieder verdunstet. — Citronensäure wird rasch in einer Retorte erhitzt bis sich ölige Streifen im Halse zeigen, der Rückstand nach dem Erkalten in wenig Wasser gelöst, bis zur Salzhaut verdunstet und die beim Erkalten erstarrte Masse mit Aether ausgezogen. Die beim Verdunsten der filtrirten ätherischen Lösung bleibende Aconitsäure wird in 5 Th. absolutem Weingeist gelöst, mit trocknem Salzsäuregas behandelt, mit Wasser öliger Aconitsäureäther gefällt, dieser durch weingeistiges Kali zersetzt und mit Bleizucker aus der Lösung des aconitsauren Kaliums aconitsaures Blei gefällt, das mit Schwefelwasserstoff zerlegt wird. (Crasso, Ann. 34, 56.)

Die vollkommen reine Aconitsäure krystallisirt aus Wasser in vierseitigen Blättchen, häufig auch in weissen Wärzchen und Rinden, löst sich in 3 Th. Wasser von 15°, leichter in heissem Wasser, und auch leicht in Weingeist und Aether, bräunt sich bei 130°, schmilzt bei 140°, kocht bei 160° und liefert bei der Destillation Kohlensäure, ein beim Erkalten krystallinisch erstarrendes Oel, welches ein Gemenge von Itaconsäure und Citraconsäureanhydrid ist, zuletzt Brenzöl und hinterlässt Kohle.

Aconitsäure an Calcium gebunden verwandelt sich bei der Gährung mit Käse in Bernsteinsäure.

Phosphorchlorid bildet mit der Säure eine kirschrothe, in Schwefelkohlenstoff lösliche Flüssigkeit $\left(\begin{matrix}C_6 H_3 O_3 \\ Cl_3\end{matrix}\right\} ?\Big)$, die mit Wasser in Aconitsäure und Salzsäure zerfällt; dasselbe Product wird bei anhaltendem Erwärmen der Citronensäure mit Phosphorchlorid gewonnen. (Pebal, Ann. 98, 78.)

Die löslichen aconitsauren Salze geben mit Bleizucker und Höllenstein Niederschläge, die weder beim Stehen, noch beim längern Kochen krystallinisch werden.

Die Aconitsäure ist dreibasisch. Ihre Salze sind von Büchner (Repert. f. d. Pharm. 63, 145) und Baup (l. c.) untersucht.

Aconitsaures Ammonium. Das neutrale Salz ist nicht krystallisirbar. Das zweibasische soll aus dem Gemisch von 1 Th. mit Ammoniak neutralisirter Säure und 1 Th. freier Säure bei gelindem Abdampfen in Rinden sich absetzen; es zerfällt beim Lösen in Wasser in neutrales und einbasisches Salz. Das einbasische Salz, $C_6 H_5 (NH_4) O_6$, bildet in 6½ Th. kaltem Wasser lösliche Blättchen. — Aconitsaures Calcium, $C_6 H_3 Ca_3 O_6 + 3 H_2 O$. Die mit Kalk neutralisirte Säure lässt sich in gelinder Wärme bis zum Syrup abdampfen, der an der Luft zu einem rissigen Gummi eintrocknet; bringt man aber in die verdampfende Flüssigkeit Stücke des krystallisirten Salzes, so liefert sie feine, in 99 Th. Wasser von 15° lösliche Krystalle. — Aconitsaures Silber, $C_6 H_3 Ag_3 O_6$, ist ein weisser käsiger Niederschlag, der sich bei 148° mit schwacher Explosion zersetzt.

Aconitsäure-Aethyläther, $C_6 H_3 (C_2 H_5)_3 O_6$. — Darstellung siehe oben. Er ist eine ölige, aromatisch riechende Flüssigkeit, von 1,074 spec. Gew. bei 14°, die bei 236° unter theilweiser Zersetzung siedet. (Crasso.)

§. 251. Itaconsäure, $\left.\begin{matrix}C_5 H_4 O_2 \\ H_2\end{matrix}\right\} O_2$. — Sie wurde von Baup 1836 (Ann. 19, 29) unter den Destillationsproducten der Citronensäure bemerkt und später von Crasso (Ann. 34, 61) und Gottlieb (Ann. 77, 265) untersucht. — In einer Retorte wird Citronensäure (80 Gr.) derartig erhitzt, dass nur der Boden von der Wärme getroffen wird, bis gelbe Dämpfe auftreten, das Destillat in dem sechsfachen Wasser gelöst und zur Krystallisation verdunstet; die Krystalle der Itaconsäure werden abgepresst. — Farblose Rhombenoktaeder, die sich in 17 Th. Wasser von 10°, 12 Th. Wasser von 20° und viel reichlicher in heissem Wasser lösen; sie lösen sich in 4 Th. Weingeist und auch in Aether; die Krystalle schmelzen bei 161°, verdampfen noch etwas unter dem Schmelzpunkte, condensiren sich wieder zu weissen Nadeln und werden bei der Destillation in Wasser und Citraconsäureanhydrid zerlegt.

Gegen Brom verhalten sich die itaconsauren Alkalien wie die citraconsauren.

Die Itaconsäure ist zweibasisch. Die Lösungen ihrer Alkalisalze fällen Blei-, Silber- und Quecksilberlösungen.

Itaconsaures Ammonium. Das neutrale Salz krystallisirt nicht und verliert beim Abdampfen Ammoniak. Das saure Salz, $C_5 H_5 (NH_4) O_4 + H_2 O$, schiesst in langen Prismen aus der Lösung unter 20° an und verliert an der

Luft das Krystallwasser; über 20° setzt es sich in wasserfreien durchsichtigen Tafeln und Säulen ab. — Itaconsaures Calcium. Neutrales, $C_5H_4Ca_2O_4 + H_2O$. In einander gewachsene Nadeln, welche sich in 45 Th. Wasser von 18° und nicht leichter in kochendem lösen. Saures, $C_5H_5CaO_4 + H_2O$. In 13 Th. Wasser von 12° lösliche, luftbeständige Blätter. — Itaconsaures Silber, $C_5H_4Ag_2O_4$, ist ein weisser krystallinischer Niederschlag, der sich nicht in Itaconsäure löst und kein saures Salz bildet.

Itaconsäure-Aethyläther, $C_5H_4(C_2H_5)_2O_4$. — Itaconsäure wird mit Weingeist und Salzsäure erhitzt und aus dem Rückstande nach Verdunstung $^1/_3$ des Weingeistes mit Wasser der Itaconsäureäther als ein farbloses, schwach aromatisch riechendes Oel gefällt; er besitzt bei 18°,5 das spec. Gew. 1,040, siedet bei 225° unter theilweiser Zersetzung, löst sich kaum in Wasser und nimmt bei längerer Berührung mit demselben saure Reaction an. (Crasso.)

§. 252. Citraconsäure, $\left.\begin{matrix} C_5H_4O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2$. — Von Lassaigne 1822 entdeckt. Ausser bei trockner Destillation der Citronensäure ist sie auch bei gleicher Behandlung der Milchsäure (Engelhardt, Ann. 70, 246) erhalten. — Das bei trockner Destillation der Citronensäure auftretende nicht erstarrende ölige Product ist Citraconsäureanhydrid; es wird rectificirt und an der Luft stehen gelassen, worauf es bald unter Wasseraufnahme zu einer Krystallmasse von Citraconsäure erstarrt. (Crasso, Ann. 34, 68.) — Vierseitige Säulen, die an der Luft zerfliessen und sich leicht in Alkohol und Aether lösen; sie schmelzen bei 80° und verwandeln sich bei anhaltendem Erhitzen auf 100° in Itaconsäure; bei der Destillation zerfallen sie in Wasser und Citraconsäureanhydrid. — Verdünnte Salpetersäure führt sie in der Siedhitze in Mesaconsäure über; concentrirte Salpetersäure bewirkt heftige Reaction und bildet einige noch nicht genauer untersuchte Nitroverbindungen. (Eulyt-Substanz und Dyslyt-Substanz. Baup, Ann. 81, 102.) Mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt entwickelt sich Kohlenoxyd.

Citraconsaure Alkalien entwickeln mit Brom Kohlensäure und bilden mehrere Producte. (S. unten.)

Die Citraconsäure ist zweibasisch. Ihre Salze sind von Crasso (l. c.) untersucht.

Citraconsaures Ammonium, $C_5H_5(NH_4)O_4$, schiesst in glänzenden Krystallblättchen an. — Citraconsaures Calcium. Das neutrale Salz trocknet zu einer weissen, in Wasser sehr leicht löslichen Masse ein. Das saure Salz, $2(C_5H_5CaO_4) + 3H_2O$, besteht aus kleinen Krystallen, die bei 120° alles Krystallwasser verlieren. — Citraconsaures Blei. Das neutrale Salz, $C_5H_4Pb_2O$, wird auf Zusatz von Bleizucker zu der mit etwas Ammoniak vermischten Säure gefällt und verwandelt sich beim Kochen mit der Flüssigkeit in ein Krystallmehl. — Die Lösung desselben in einem grossen Ueberschusse von Citraconsäure liefert kleine blassgelbe Krystalle des sauren Salzes, $C_5H_5PbO_4$. — Citraconsaures Silber. Das neutrale Salz, $C_5H_4Ag_2O_4$, ist ein Niederschlag, den citraconsaures Ammonium in einer Silberlösung hervorbringt und der sich aus der Lösung in kochendem Wasser beim Erkalten in langen Nadeln absetzt. Er löst sich in einer heissen Citraconsäurelösung und es scheidet sich beim Verdunsten der Lösung das saure Salz, $C_5H_5AgO_4$, in grossen, büschelförmig vereinigten Nadeln ab.

Citraconsäure-Aethyläther, $C_5H_4(C_2H_5)_2O_4$. — Er wird wie der Itaconsäureäther dargestellt und gleicht diesem vollkommen. (Malaguti, Ann. 25, 272. Crasso l. c.)

§. 253. Citraconsäureanhydrid, $C_5H_4O_3,O$. (Robiquet 1837. Ann. de Ch. et de Phys. 65, 78. Crasso l. c.) — Es entsteht bei der Destillation der Itaconsäure und Citraconsäure und macht zum grössten Theil das bei der Destillation der Citronensäure auftretende ölige Product aus; dieses letztere wird durch mehrmalige Rectificationen gereinigt. — Farbloses Oel von 1,241 spec. Gew. bei 14°, das schon bei 90° verdampft, aber erst bei 212° siedet und bei rascher Destillation einen kohligen Rückstand lässt. An feuchter Luft und beim Schütteln mit Wasser verwandelt es sich langsam in Citraconsäure.

Citraconchlorür, $\left.\begin{matrix}C_5H_4O_2\\Cl_2\end{matrix}\right\}$. (Gerhardt und Chiozza 1853. Ann. 87, 294.) — Das Citraconsäureanhydrid wirkt heftig auf Phosphorchlorid ein und es gehen Phosphoroxychlorid und Citraconchlorür, gemengt mit etwas Anhydrid, über; man rectificirt einige Mal über Phosphorchlorid, wobei das zwischen 175° und 190° Siedende für sich aufgefangen und zuletzt auf den Siedepunkt des reinen Chlorürs, 175°, gebracht wird. — Es ist ein stark lichtbrechendes, rauchendes Liquidum, nach faulem Stroh riechend, von ungefähr 1,4 spec. Gew. bei 15° und bei 175° unter schwacher Zersetzung siedend; mit Wasser bildet es Citraconsäure, mit absolutem Weingeist unter Wärmeentwickelung Citraconsäureäther.

Citraconamide. — Das Citraconsäureanhydrid absorbirt unter starker Wärmeentwickelung trocknes Ammoniakgas und verwandelt sich in eine gelbe zähe, beim Erkalten spröde Masse, die sich leicht in Wasser löst und beim Abdampfen der Lösung saures citraconsaures Ammonium liefert. (Crasso.)

Das Gemenge von saurem und neutralem citraconsaurem Ammonium, welches beim Verdunsten einer mit Ammoniak übersättigten Lösung der Citraconsäure im Wasserbade bleibt, geht beim Erhitzen auf 180° in Citraconimid, $\left.\begin{matrix}C_5H_4O_2\\H\end{matrix}\right\}N$, über. Dieses ist eine blasige gelbe Masse, von muschligem Bruche, unlöslich in kaltem Wasser, löslich in kochendem Wasser, in welchem der Ueberschuss zu einem Oele schmilzt und aus dem sich der gelöste Theil beim Erkalten in Oeltropfen abscheidet; auch in Weingeist ist das Citraconimid unter ähnlichen Erscheinungen etwas löslich. Es löst sich in kochendem Ammoniak und scheint damit citraconaminsaures Ammonium zu bilden, das aber noch nicht im Zustande vollkommener Reinheit bekannt ist. Das Bariumsalz der Citraconaminsäure ist löslich in Wasser, wird durch Weingeist in gelblichen Flocken gefällt, und schmilzt in feuchtem Zustande leicht, nach dem Trocknen aber noch nicht bei 100°; das Blei- und Silbersalz haben im feuchten Zustande Pflasterconsistenz und schmelzen im trocknen Zustande bei 100° nicht. (Gottlieb, Ann. 77, 274.)

§. 254. Mesaconsäure, $\left.\begin{matrix}C_5H_4\Theta_2\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$. (Gottlieb 1851. Ann. 77, 268. Pebal, Ann. 78, 129. Baup, Ann. 81, 96.) — Eine verdünnte Citraconsäurelösung mit etwa $^1/_6$ Th. Salpetersäure $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde bis nahe zum Kochen erhitzt scheidet beim Erkalten porzellanartige Krusten der Mesaconsäure ab. Itaconsäure liefert bei gleicher Behandlung diese Säure nicht. — Die Mesaconsäure stellt nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser und Behandeln mit Thierkohle ein lockeres weisses Gewebe schwach glänzender Krystallnadeln dar, die bei 208° schmelzen, beim Erkalten wieder krystallinisch erstarren, etwas über 208° unverändert sublimiren, sich in heissem Wasser leicht, erst in 38 Th. kaltem Wasser lösen und auch von Weingeist gelöst werden.

Die Mesaconsäure ist zweibasisch.

Mesaconsaures Ammonium. Das neutrale Salz krystallisirt nicht. Das saure, $C_5H_5(NH_4)\Theta_4$, schiesst in kleinen Prismen an. — Mesaconsaures Barium. Neutrales, $C_5H_4Ba_2\Theta_4 + 4H_2\Theta$. Durchsichtige, in Wasser ziemlich leicht lösliche Krystalle. Saures, $4(C_5H_5Ba\Theta_4) + 3H_2\Theta$ (?). Krystallinische Warzen oder perlmutterglänzende sechsseitige Tafeln, die von anhängender freier Säure weder durch Umkrystallisiren, noch durch Behandlung mit Weingeist zu befreien sind. — Mesaconsaures Blei. Das neutrale Salz, $C_5H_4Pb_2\Theta_4$ ($+ H_2\Theta$ oder $1^1/_2 H_2\Theta$), fällt beim Vermischen kalter Lösungen von Bleizucker und mesaconsaurem Ammonium krystallinisch, beim Vermischen heisser Lösungen harzig. Aus der Auflösung dieses Salzes in Mesaconsäure krystallisirt das saure Salz, $C_5H_5Pb\Theta_4$, in kleinen farblosen Nadeln. — Mesaconsaures Silber. Neutrales, $C_5H_4Ag_2\Theta_4$. Aus mikroskopischen Krystallen bestehender käsiger Niederschlag. Saures, $C_5H_5Ag\Theta_4$. Nadelförmige Krystalle, die sich aus der kochend bereiteten Lösung des neutralen Salzes in freier Mesaconsäure absetzen.

Mesaconsäure-Aethyläther, $C_5H_4(C_2H_5)_2\Theta_4$. — Mesaconsäure wird mit Weingeist und Schwefelsäure bis zur beginnenden Schwärzung des Rückstandes destillirt, der Rückstand wieder nach Zusatz von Weingeist destillirt und so fort so lange im Destillat noch Mesaconsäureäther auftritt. Man entfernt dann den Aether ($C_4H_{10}\Theta$) durch Erwärmen, wäscht das Zurückbleibende mit Wasser und Soda und trocknet über Chlorcalcium. Mesaconsäure mit Weingeist und Salzsäure behandelt liefert denselben Aether. — Farblose, leicht bewegliche, obstähnlich riechende Flüssigkeit, von 1,043 spec. Gew. bei 20°, die bei 220° unzersetzt siedet, sich schwer in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser löst und von Ammoniakgas nicht verändert wird.

§. 255. Bei Einwirkung des Broms auf itaconsaures oder citraconsaures Kalium, die sich vollkommen gleich verhalten, hat Cahours (Ann. 64, 353) die folgenden Zersetzungen beobachtet: Brom zu einer Lösung des neutralen itaconsauren oder citraconsauren Kaliums gefügt entwickelt Kohlensäure und fällt ein Oel, das ein Gemenge einer indifferenten Verbindung und einer Säure ist. Verdünntes Kali löst die Säure und lässt das indifferente Oel mit bernsteingelber Farbe zurück; es ist $C_3H_3Br_3\Theta$ (dreifachgebromtes Aceton?) zusammengesetzt, löslich in Wasser, aber nicht unzersetzt flüchtig. — Aus der kalischen Lösung fällen Säuren die neue Säure bald als Oel, bald als krystallinische Substanz, beide von gleicher Zusammensetzung. Das Oel,

Bromotriconsäure, $C_4H_6Br_2O_2$, ist gelblich, riecht in der Kälte schwach, in der Wärme reizend, löst sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol und Aether und zersetzt sich bei der Destillation; zuweilen wird es beim Aufbewahren krystallinisch. Salpetersäure zersetzt diese Säure erst beim Kochen; concentrirte Schwefelsäure löst sie in gelinder Wärme, Wasser fällt sie wieder theilweise aus der Lösung; concentrirte Kalilauge erhitzt sich stark mit ihr unter Entwickelung eines eigenthümlichen Geruchs und Säuren fällen darauf aus der Lösung ein Oel. — Das Silbersalz, $C_4H_5Br_2AgO_2$, ist ein käsiger Niederschlag. — Wird die Lösung in absolutem Alkohol mit Salzsäuregas bei 70° bis 80° gesättigt und dann destillirt, so fällt Wasser aus dem Destillat den Bromcitraconsäure-Aethyläther, $C_4H_5Br_2(C_2H_5)O_2$, als schweres gelbes Oel, das sich bei der Destillation theilweise zersetzt. Die Bromcitraconsäure hat die Zusammensetzung der zweifach gebromten Buttersäure, durch Behandlung mit Kaliumamalgam entsteht aber keine Buttersäure daraus.

Die der Bromotriconsäure isomerische krystallisirte Säure krystallisirt aus Aether in langen weissen Nadeln, schmilzt schon in niedriger Temperatur und lässt sich beim vorsichtigen Erhitzen fast unzersetzt verflüchtigen; sie löst sich leicht in Alkohol und Aether und ziemlich leicht in kochendem Wasser. Mit den Alkalien bildet sie leicht lösliche, mit Blei und Silber unlösliche Salze.

Brom entwickelt aus einer Lösung der Itaconsäure oder Citraconsäure in überschüssigem Kali ebenfalls Kohlensäure, und fällt ein Oel, dem Kali die Bromitonsäure, $C_3H_4Br_2O_2$, entzieht, während ein aromatisch riechendes Oel zurückbleibt. Säuren fällen die Bromitonsäure aus der kalischen Lösung in krystallinischen Flocken, die aus Alkohol und Aether in langen Prismen krystallisiren, sich auch in Wasser lösen und in gelinder Wärme fast ohne Veränderung verflüchtigen.

Meconsäuregruppe.

§. 256. Die drei Hauptverbindungen dieser Gruppe sind:

$C_7H_4O_7$,	$C_6H_4O_5$,	$C_5H_4O_3$.
Meconsäure.	Comensäure.	Pyromeconsäure.

Aus der dreibasischen Meconsäure entsteht durch Abgabe von CO_2 die zweibasische Comensäure und aus dieser auf gleiche Weise die einbasische Pyromeconsäure.

Zu keiner der vorhergehenden Säuren stehen diese in naher Beziehung. Sie könnten vielleicht ihren Platz neben den aromatischen Säuren finden, wenn sie nicht wie Aepfelsäure, Weinsäure u. s. w. durch kräftig oxydirende Substanzen, z. B. Salpetersäure, in Oxalsäure verwandelt würden, während die eigentlichen aromatischen Säuren davon nur in Nitrosäuren (Benzoesäure z. B.) oder in andere Verbindungen mit dem Radical Phenyl, z. B. in Trinitrocarbolsäure, über-

geführt werden. Ueberhaupt ist keine Reaction bekannt, durch welche eine Verbindung des Radicals Phenyl oder damit homologer Radicale aus der Meconsäure und den beiden anderen Säuren erzeugt würde, also nicht die Verbindungen Benzol, Carbolsäure, Anilin, Trinitrocarbolsäure, Chloranil und damit homologe, die auf den verschiedensten Wegen aus den aromatischen Verbindungen resultiren.

§. 257. Meconsäure, $\left.\begin{matrix}C_7 H O_4 \\ H_3\end{matrix}\right\} O_3 + 3 H_2 O$. — Sie findet sich im Opium, in welchem sie 1805 zugleich mit dem Morphin von Sertürner entdeckt wurde. Ihre Eigenschaften und Zersetzungen sind namentlich von Robiquet (Ann. de Chim. et de Phys. 5, 282), Liebig (Ann. 7, 237; 26, 115) und How (Ann. 83, 350) untersucht.

Die Darstellung geschieht am besten nach Robiquet's, von Gregory (Ann. 24, 43) modificirter Methode. Das Opium wird mit Wasser von 38° ausgezogen, der Extract mit Marmor neutralisirt und mit concentrirter Chlorcalciumlösung vermischt, wodurch meconsaures Calcium gefällt wird, das man mit Wasser wäscht und abpresst. (Die Mutterlauge vom meconsauren Calcium wird auf die Opiumalkaloide verarbeitet.) Das rohe meconsaure Calcium wird in 20 Th. fast bis zum Kochen erhitztem Wasser vertheilt, 3 Th. Salzsäure hinzugefügt und bis zur Lösung erwärmt; das beim Erkalten sich abscheidende meconsaure Calcium wird noch zweimal auf gleiche Weise behandelt, welches dann fast kalkfreie, aber noch gefärbte Meconsäure liefert. Diese noch gefärbte Säure wird nach How mit dem doppelten Gewicht Wasser unter Zusatz von Ammoniak bis zur Lösung erhitzt, die beim Erkalten gewonnene Krystallmasse durch Abpressen von der schwarzen Mutterlauge befreit und noch zwei- oder dreimal aus möglichst wenig kochendem Wasser umkrystallisirt; aus der heissen Lösung dieses Ammoniumsalzes scheidet Salzsäure farblose Meconsäure, die nach dem Waschen mit kaltem Wasser aus kochendem Wasser umkrystallisirt wird.

Die Meconsäure krystallisirt in weissen Schuppen oder Säulen, die bei 100° das Krystallwasser verlieren, sich wenig in kaltem Wasser, in 4 Th. kochendem Wasser, leicht in Weingeist, weniger in Aether lösen. Die getrocknete Säure entwickelt bis 220° Wasser und Kohlensäure und lässt einen Rückstand von Comensäure, sogleich stärker erhitzt liefert sie Pyromeconsäure, Wasser, Essigsäure, Kohlensäure und Brenzöl; auch bei mehrtägigem Kochen ihrer wässrigen Lösung wird die Meconsäure unter Kohlensäureentwickelung in Comensäure übergeführt, welche Umwandlung weit rascher bei Gegenwart einer stärkern Säure erfolgt. Mit überschüssigem Ammoniak einige Stunden bis nahe zum Sieden erhitzt entsteht Comenaminsäure.

Chlor oder Brom entwickeln aus der Meconsäure bei Gegenwart von Wasser Kohlensäure und bilden Chlor- oder Bromcomensäure (und Oxalsäure); überschüssiges Chlorjod oder Bromjod bilden Jodomecon. Beim Erwärmen des meconsauren Silbers mit wenig Salpetersäure entstehen Kohlensäure, oxalsaures Silber und Cyansilber. Concentrirte Schwefelsäure entwickelt erst bei anhaltendem Kochen mit der Meconsäure schweflige Säure. Concentrirte Kalilauge zersetzt die Meconsäure beim Erhitzen in Kohlensäure, Oxalsäure und eine braune Substanz. — Beim Erhitzen mit Jodäthyl im zugeschmolzenen Rohre bilden sich Kohlensäure, Aethylcomensäure und eine andere in Körnchen krystallisirende Säure.

Die geringsten Mengen der Meconsäure oder ihrer Salze geben mit Eisenoxydlösungen eine rothe Färbung, welche nicht durch schwache Säuren, dagegen durch unterchlorigsaure Salze zum Verschwinden gebracht wird. Die durch sulfocyansaure Salze in Eisenoxydlösungen hervorgebrachte ganz ähnliche Färbung wird durch Goldchlorid zerstört, die von Meconsäure herrührende nicht.

Die Meconsäure ist dreibasisch. Essigsäure fällt die Säure nicht aus ihren Salzen.

Meconsaures Ammonium. Zweibasisches, $C_7H_2(NH_4)_2O_7$, krystallisirt in feinen Nadeln (s. Darstellung der Meconsäure); die Lösung zersetzt sich erst nach dem Vermischen mit überschüssigem Ammoniak beim Kochen in comenaminsaures Ammonium. Wird Chlor durch die Lösung geleitet, so scheiden sich bald harte körnige, in kaltem Wasser schwierig lösliche Krystalle des einbasischen Salzes, $C_7H_3(NH_4)O_7 + H_2O$, ab. — Meconsaures Calcium. Zweibasisches, $C_7H_2Ca_2O_7 + H_2O$, fällt als gelblicher gallertartiger Niederschlag beim Vermischen der mit Ammoniak übersättigten Lösung des zweibasischen Kaliumsalzes mit Chlorcalcium. Einbasisches, $C_7H_3CaO_7 + H_2O$. Die heisse Lösung des zweibasischen Kaliumsalzes giebt mit Chlorcalcium einen Niederschlag, der aus kochendem angesäuertem Wasser farblose Blättchen dieser Verbindung liefert. — Meconsaures Blei. Dreibasisches, $C_7HPb_3O_7 + H_2O$, fällt in gelblichweissen dicken Flocken auf Zusatz etwas überschüssiger Meconsäure zu Bleizuckerlösung. — Meconsaures Silber. Dreibasisches, $C_7HAg_3O_7$. Gelber Niederschlag, den salpetersaures Silber in schwach mit Ammoniak übersättigter Meconsäure hervorbringt. Nach dem Trocknen verpufft er beim Erhitzen. Zweibasisches, $C_7H_2Ag_2O_7$. Die wässrige Säure bildet in salpetersaurem Silber einen weissen, beim Waschen mit kaltem Wasser nicht krystallinisch werdenden Niederschlag von dieser Zusammensetzung; mit kochendem Wasser behandelt geht er in das dreibasische Salz über.

Aethylmeconsäure, $\left.\begin{matrix}C_7HO_4\\(C_2H_5)H_2\end{matrix}\right\}O_3$. (How l. c.) — Durch die Lösung der Meconsäure in absolutem Alkohol wird Salzsäuregas geleitet bis sie stark riecht, worauf sie bald aus siedendem Wasser umzukrystallisirende Krystalle der Aethylmeconsäure absetzt. — Nadeln, die leicht in kochendem Wasser, in warmem Weingeist und Aether, weniger in absolutem Alkohol löslich sind, bei 158^0 bis 159^0 schmelzen und dabei ein aus stark glänzenden Krystallen bestehendes Sublimat geben. — Die Aethylmeconsäure reagirt stark sauer, färbt Eisenoxydlösungen roth und liefert beim Erhitzen mit überschüssigem kaustischem Kali meconsaures Salz. — Die Säure ist zweibasisch; neutrale Salze sind im reinen Zustande noch unbekannt. — Aethylmeconsaures Barium. Saures, $C_7H_2Ba(C_2H_5)O_7$. Gelbe glänzende Krystalle, die auf Zusatz von kohlensaurem Barium zu mit Wasser übergossener fester Aethylmeconsäure und Verdunsten des Filtrats gewonnen werden. — Aethylmeconsaures Silber. Saures, $C_7H_2Ag(C_2H_5)O_7 + H_2O$. Der in der Lösung des vorigen Salzes mit salpetersaurem Silber hervorgebrachte Niederschlag schiesst aus heisser wässriger Lösung in kleinen weissen, glänzenden Krystallen an.

Eine Verbindung von Meconsäure und Aethylmeconsäure, $C_{16}H_{12}O_{14}$, scheint zu entstehen, wenn man Salzsäure in die Lösung der Meconsäure in gewöhnlichem Alkohol leitet. Sie setzt sich aus der Mutterlauge, aus welcher die Aethylmeconsäure krystallisirt ist, als amorphes Pulver ab, löst sich leicht in kochendem Wasser und fällt beim Erkalten wieder amorph nieder; Ammoniak färbt die heisse wässrige Lösung

gelb und starker Weingeist fällt dann daraus kleine gelbe, strahlenförmige Büschel.

Diäthylmeconsäure, $\left.\begin{matrix}C_7HO_4\\(C_2H_5)_2H\end{matrix}\right\}O_3$. (How.) — Die von der Aethylmeconsäure (oder ihrer amorphen Verbindung mit Meconsäure) ablaufende Mutterlauge wird im Wasserbade verdunstet, worauf ein dickes Oel bleibt, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt; durch zwei- bis dreimaliges Umkrystallisiren bekommt man daraus reine Diäthylmeconsäure. — Lange farblose Prismen, die bei etwa 110° und unter siedendem Wasser schmelzen, ehe sie sich darin lösen; in Alkohol sind sie sehr leicht löslich. Die Lösung reagirt sauer und färbt Eisenoxydlösung roth. Die Diäthylmeconsäure ist einbasisch. — Das Ammoniumsalz, $C_7H(C_2H_5)_2(NH_4)O_7$, setzt sich beim Einleiten von Ammoniakgas in die weingeistige Lösung der Säure in gelben, in kaltem Wasser leicht löslichen Nadeln ab. Salpetersaures Silber bringt in der Lösung einen gelben gelatinösen Niederschlag hervor.

Neutraler Meconsäureäther ist noch nicht dargestellt.

Amide der Meconsäure sind in reinem Zustande noch unbekannt. How (l. c.) erhielt auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak zu einer warmen Lösung der Aethylmeconsäure eine gelbe Substanz, welche sich aus der tief gelb gefärbten Flüssigkeit halb gallertartig absetzte; nach dem Waschen trocknete sie an der Luft zu einer amorphen Masse ein, die unter dem Mikroskop nur runde Körner erkennen liess und sich in heissem Wasser leicht löste; er hielt sie für meconaminsaures Ammonium. Salzsäure fällte aus der heissen Lösung dieser Substanz eine weisse Verbindung, welche aus heissem Wasser in krystallinischen Krusten anschoss; beim Kochen mit Kali entwickelte sie Ammoniak und Säuren schieden dann aus der Lösung saures meconsaures Ammonium ab. Diese Verbindung ist Meconaminsäure genannt und für ihre Zusammensetzung die Formel $C_{42}H_{33}N_7O_{36}$ aufgestellt; wahrscheinlich war die Verbindung noch unrein.

§. 258. Comensäure, $\left.\begin{matrix}C_6H_2O_3\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$. — Diese Säure wurde 1832 von Robiquet (Ann. 5, 90) entdeckt, später von Liebig (Ann. 7, 237; 26, 116), der ihre Zusammensetzung feststellte, von Stenhouse (Ann. 49, 18; 51, 237) und von How (Ann. 80, 65) untersucht. — Sie entsteht beim Erhitzen oder Kochen der wässrigen Lösung der Meconsäure durch Austritt von Kohlensäure:

$$\underset{\text{Meconsäure.}}{C_7H_4O_7} = CO_2 + \underset{\text{Comensäure.}}{C_6H_4O_5}.$$

Meconsaures Calcium wird mit starker Salzsäure gekocht, krystallisiren gelassen und die noch röthliche Comensäure in der gerade hinreichenden Menge kochender Ammoniakflüssigkeit gelöst; aus der heiss filtrirten Flüssigkeit scheiden sich in der Ruhe gelbe Krystalle ab, die mit kaltem Wasser gewaschen, aus heissem umkrystallisirt und in wässriger Lösung mit concentrirter Salzsäure zersetzt werden; die als Krystallpulver niederfallende Säure wird aus heissem Wasser umkrystallisirt. (How.)

Schwach gelblich gefärbte Körner oder Säulen, die mehr als 16 Th. kochendes Wasser zur Lösung bedürfen, sich nicht in absolutem

Weingeist lösen und bei trockner Destillation Kohlensäure, Pyromeconsäure und brenzliche Producte liefern. — Von Chlor- oder Bromwasser wird die Comensäure in Chlor- oder Bromcomensäure und Oxalsäure verwandelt; Jod scheint nicht einzuwirken, aber überschüssiges Chlorjod oder Bromjod bilden Jodomecon; von Salpetersäure, selbst sehr verdünnter, wird sie in Oxalsäure, Kohlensäure und Blausäure übergeführt. Beim Kochen mit überschüssigem Ammoniak entsteht eine schwarzrothe Flüssigkeit, aus der sich beim Erkalten unreines comenaminsaures Ammonium absetzt. — Mit Jodäthyl auf 100° erhitzt entstehen Aethylcomensäure und eine andere in Körnern krystallisirende Säure.

Die Comensäure ist zweibasisch; ihre Lösung färbt Eisenoxydlösungen roth und fällt Bleizucker.

Comensaures Ammonium, $C_6H_3(NH_4)\Theta_5 + H_2\Theta$. Nur das saure Salz ist bekannt, welches selbst aus einer Lösung der Säure in überschüssigem Ammoniak in weissen glänzenden Säulen anschiesst. Auch von den Kalium- und Natriumsalzen sind nur die sauren Salze bekannt. — Comensaures Calcium. Neutrales, $C_6H_2Ca_2\Theta_6 + H_2\Theta$. In Wasser unlösliche Krystalle, die sich auf Zusatz der mit Ammoniak übersättigten Säure zu Chlorcalcium abscheiden. Saures, $C_6H_3Ca\Theta_6$. Glänzende, in heissem Wasser leicht lösliche rhombische Krystalle, welche sich aus einer Mischung des sauren Ammoniumsalzes und Chlorcalcium absetzen. — Comensaures Blei, $C_6H_2Pb_2\Theta_6 + H_2\Theta$. Gelbweisser körniger Niederschlag. — Comensaures Silber. Neutrales, $C_6H_2Ag_2\Theta_6$. Dicker, beim Erhitzen nicht verpuffender Niederschlag, der auf Zusatz von Silberlösung zu genau mit Ammoniak neutralisirter Comensäure entsteht. Saures, $C_6H_3Ag\Theta_6$. Wird als weisser Niederschlag von der freien Comensäure aus Silberlösung gefällt.

Aethylcomensäure, $\left.\begin{matrix} C_6H_2\Theta_3 \\ (C_2H_5)H \end{matrix}\right\}\Theta_2$. (How.) — Salzsäuregas wird durch in absolutem Alkohol vertheilte gepulverte Comensäure geleitet bis Alles gelöst ist, die klare Flüssigkeit unter 100° zur Trockne gebracht und der Rückstand, wenn er nicht mehr nach Salzsäure riecht, aus heissem (nicht kochendem) Wasser umkrystallisirt. — Grosse Nadeln, die in Weingeist und heissem Wasser leicht löslich sind, beim Kochen mit Wasser in Weingeist und Comensäure zerfallen, bei 100° anfangen zu verdampfen und bei 135° schmelzen und in glänzenden Prismen sublimiren. Die Aethylcomensäure färbt Eisenoxydlösungen roth. — Das Ammoniumsalz setzt sich in seidenglänzenden Nadeln aus der mit Ammoniakgas gesättigten Lösung der Säure in absolutem Alkohol ab; es verliert schon an der Luft das Ammoniak.

Der neutrale Comensäureäther ist noch nicht dargestellt.

Comenaminsäure, $\left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N \\ C_6H_2\Theta_3 \\ H\}\,\Theta \end{matrix}\right. + 2H_2\Theta$. (How.) — Die mit überschüssigem Ammoniak bis zur Verflüchtigung fast alles Ammoniaks gekochte Comensäure bildet eine schwarzrothe Flüssigkeit, aus der sich beim Erkalten comenaminsaures Ammonium als zäher grauer Niederschlag absetzt; dieser wird in heissem Wasser gelöst und mit nicht überschüssiger Salzsäure Comenaminsäure gefällt, welche durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt wird.

Auch beim Erhitzen bis fast zum Sieden des meconsauren Ammoniums (z. B. der von der Reinigung der Meconsäure stammenden Mutterlauge), wobei das Ammoniak immer im Ueberschuss gehalten wird, entsteht die Comenaminsäure.

Glänzende farblose Tafeln, sehr wenig in kaltem Wasser, aber in kochendem gewöhnlichem Weingeist löslich.

Comenaminsaures Ammonium, $Ɛ_6H_4(NH_4)N\Theta_4$. In kaltem Wasser schwer lösliche, zu Körnern vereinigte feine Nadeln. — Comenaminsaures Barium, $Ɛ_6H_4BaN\Theta_4 + H_2\Theta$. Säulen, welche sich auf Zusatz von Chlorbarium zur Lösung des Ammoniumsalzes abscheiden; wird dieses Bariumsalz noch mit Ammoniak vermischt, so entsteht ein schwerer Niederschlag eines basischen Salzes, $2(Ɛ_6H_4BaN\Theta_4, BaH\Theta) + H_2\Theta$.

Die mit Salzsäuregas behandelte Lösung der Comenaminsäure in absolutem Alkohol lässt beim Verdunsten ein Oel, das bei 100⁰ zu einem festen Körper austrocknet, mit Wasser behandelt Comenaminsäure und Salzsäure liefert und in Weingeist gelöst eine Verbindung von Comenaminsäure-Aethyläther mit Salzsäure, $Ɛ_6H_4(Ɛ_2H_5)N\Theta_4 + HCl$, bildet. Ammoniak fällt aus dieser Verbindung den Comenaminsäure-Aethyläther, $Ɛ_4H_4(Ɛ_2H_5)N\Theta_4 + H_2\Theta$, in Nadeln, die sich in heissem Wasser, schwerer in kaltem Wasser und in absolutem Alkohol, sehr leicht in Mineralsäuren lösen; sie verlieren bei 100⁰ das Krystallwasser und schmelzen bei 205⁰ zu einer gelben Flüssigkeit. (How.)

Die Chlor- oder Bromsubstitutionsproducte der Comensäure entstehen bei Einwirkung von Chlor oder Brom entweder auf die in Wasser vertheilte Comensäure (oder der Lösung des comensauren Ammoniums) (How, Ann. 80, 80), oder auf die Meconsäure oder das Ammoniumsalz derselben. (How, Ann. 83, 354.)

Die Chlorcomensäure, $2(Ɛ_6H_3Cl\Theta_5) + 3H_2\Theta$, krystallisirt in langen farblosen Nadeln, die sich leicht in heissem Wasser und Alkohol, weniger in kaltem Wasser lösen, das Krystallwasser bei 100⁰ verlieren und in höherer Temperatur schmelzen und sich zersetzen; ihre wässrige Lösung entwickelt mit Zink Wasserstoff und in der Lösung findet man Salzsäure. — Chlorcomensaures Silber. Neutrales, $Ɛ_6HClAg_2\Theta_5$. Gelber amorpher Niederschlag, den Silberlösung in der mit Ammoniak übersättigten Säure hervorbringt. Saures, $Ɛ_6H_2ClAg\Theta_5$, setzt sich in federförmigen weissen Krystallen beim Vermischen der wässrigen Säurelösung mit salpetersaurem Silber ab.

Bromcomensäure, $2(Ɛ_6H_3Br\Theta_5) + 3H_2\Theta$, krystallisirt in schönen rhombischen Krystallen und gleicht in ihren Eigenschaften der Chlorcomensäure.

§. 259. Pyromeconsäure, $\left.\begin{matrix}Ɛ_5H_3\Theta_2\\H\end{matrix}\right\}\Theta$. — Sie wurde 1817 von Sertürner bei der Sublimation der Meconsäure entdeckt und für diese gehalten; die Verschiedenheit beider Säuren wies Robiquet 1833 nach. Ausführlicher untersucht wurde sie von Robiquet (Ann. 5, 90), Stenhouse (Ann. 49, 18) und Brown (Ann. 84, 32).

Meconsäure wird auf 260⁰ bis 315⁰ erhitzt, das ölige Destillat zwischen Papier gepresst und dann bei niedriger Temperatur nochmals destillirt. — Es bildet sich bei der Destillation der Meconsäure immer eine der Comensäure isomerische Säure, Paracomensäure genannt, die aus heissem Wasser in gelben Kör-

nern krystallisirt und sich in weit höherer Temperatur als die Pyromeconsäure verflüchtigt.

Durch Sublimation gewonnen bildet die Pyromeconsäure grosse durchsichtige Tafeln, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösen, zwischen 120° und 125° schmelzen und schon bei 100° sich vollständig verflüchtigen. — Ihre Lösung röthet kaum Lackmus, zersetzt nicht die kohlensauren Salze, reducirt in der Wärme Goldlösung und färbt Eisenoxydlösungen roth. — Sie ist einbasisch.

Aus den Lösungen der Pyromeconsäure in Alkalien krystallisirt beim Verdunsten die unveränderte Säure. — Pyromeconsaures Calcium, $2(C_5H_3CaO_3) + H_2O$, wird in seidenglänzenden Nadeln beim Vermischen einer ammoniakalischen Pyromeconsäurelösung mit essigsaurem Calcium erhalten und löst sich wenig in kochendem Wasser und Alkohol. — Pyromeconsaures Silber, $C_5H_3AgO_3$, ist ein gelber gelatinöser, sich schnell bräunender Niederschlag, den Silberlösung in mit Ammoniak vermischter Pyromeconsäure hervorbringt.

Der Aether der Pyromeconsäure entsteht nicht, wenn ihre weingeistige Lösung mit Schwefelsäure oder Salzsäure behandelt wird.

Beim Einleiten von Chlor in die wässrige Lösung der Pyromeconsäure wird sie vollständig zerstört. Mit nicht überschüssigem Bromwasser bildet sich Brompyromeconsäure, $C_5H_3BrO_3$, die sich nach einiger Zeit aus der concentrirten Lösung in kleinen farblosen Prismen absetzt. Sie löst sich schwer in kaltem und heissem Wasser, leicht in kochendem Alkohol, schmilzt beim Erhitzen und zersetzt sich in höherer Temperatur. — Brompyromeconsaures Blei, $C_5H_2BrPbO_3$, setzt sich beim Vermischen der warmen weingeistigen Lösungen der Säure und des Bleizuckers in kleinen weissen Nadeln ab, die in Wasser und Alkohol unlöslich sind. (Brown l. c.)

Die Pyromeconsäure bleibt bei Digestion mit Jodtinctur unverändert; lässt man aber Chlorjod oder Bromjod einwirken, so entsteht Jodpyromeconsäure, wenn sie nicht im Ueberschuss zugesetzt werden, dagegen eine eigenthümliche Verbindung, Jodomecon genannt, wenn ein Ueberschuss dieser Stoffe angewandt wird. (Brown, Ann. 92, 321.)

Jodpyromeconsäure, $C_5H_3JO_3$, scheidet sich in dünnen Blättchen auf Zusatz von Chlorjod zu einer kalt gesättigten Lösung von Pyromeconsäure ab und wird nach dem Waschen mit kaltem Wasser aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Die Bildung erfolgt nach der Gleichung:

$$C_5H_4O_3 + JCl = C_5H_3JO_3 + ClH.$$

Farblose glänzende Blättchen, aus heissem Wasser in dünnen Nadeln anschiessend, in Alkalien und Säuren leichter löslich als in Wasser, von heisser concentrirter Kalilauge zersetzt werdend; sie bleiben bei 100° unverändert, schmelzen in höherer Temperatur zu einer schwarzen Flüssigkeit und zersetzen sich plötzlich unter Freiwerden von Jod. — Jodpyromeconsaures Barium, $2(C_2H_2JBaO_3) + H_2O$, besteht aus in Wasser wenig löslichen feinen Krystallen, die beim Vermischen einer ammoniakalischen Lösung der Säure und weingeistiger Lösung von essigsaurem Barium fallen.

Jodomecon, $C_3H_4J_8O_3$. — Pyromeconsäure, Comensäure oder Meconsäure mit einem grossen Ueberschuss von Chlorjod oder Bromjod

behandelt entwickeln Kohlensäure und geben auf Zusatz von Kali zur gelblichen Lösung einen dunklen Niederschlag, der sich beim Schütteln in der Flüssigkeit wieder löst, beim Zusatz einer gewissen Menge des Kalis aber hellere Farbe zeigt und sich nicht mehr auflöst; dieser Niederschlag stellt nach dem Waschen mit kaltem Wasser und Umkrystallisiren aus heissem Alkohol das Jodomecon dar, dessen Bildung nach der Gleichung

$$\underset{\text{Pyromeconsäure.}}{C_5H_4O_3} + 8\,JCl + 4\,H_2O = \underset{\text{Jodomecon.}}{C_3HJ_8O_3} + 2\,CO_2 + 8\,HCl$$

erfolgt.

Das Jodomecon besteht aus gelben Tafeln, die nach Safran riechen, sich nicht in Wasser, dagegen in Weingeist und Aether lösen, nicht auf Lackmus reagiren und unter 100⁰ sublimiren. — Aetzkali entzieht ihm beim längern Kochen etwas Jod.

Schleimsäuregruppe.

§. 260. Man rechnet zu dieser Gruppe zwei isomerische zweibasische Säuren, die beide nur künstlich aus den Zuckerarten und dem Gummi dargestellt sind, nämlich Zuckersäure und Schleimsäure, $C_6H_{10}O_8$. — Aus der Schleimsäure ist durch Erhitzen die einbasische Pyroschleimsäure, $C_5H_4O_3$, dargestellt, deren Aldehyd das Furfurol, $C_5H_4O_2$, ist.

Wie die Aepfelsäure, Weinsäure und Citronensäure zerlegen sich die Schleimsäure und Zuckersäure mit schmelzendem Kalihydrat in Oxalsäure und Essigsäure:

$$\underset{\text{Schleimsäure, Zuckersäure.}}{C_5H_{10}O_8} = \underset{\text{Essigsäure.}}{2\,C_2H_4O_2} + \underset{\text{Oxalsäure.}}{C_2H_2O}.$$

Das Furfurol schliesst sich in seinen Verbindungsverhältnissen viel mehr den Aldehyden der aromatischen Säuren, als den der Fettsäuren an; es vereinigt sich z. B. nicht direct mit Ammoniak, wie die letzteren, sondern wie beim Bittermandelöl treten 3 Mol. Furfurol mit 2 Mol. Ammoniak unter Abscheidung von 3 Mol. Wasser zusammen.

§. 261. Zuckersäure, $\left.\begin{matrix}C_6H_8O_6\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$. — Sie wurde schon von Scheele entdeckt und später vorzüglich von Hess (Ann. 26, 1; 30, 302), Thaulow (Ann. 27, 113) und Heintz (Pogg. Ann. 61, 315) untersucht. Man gewinnt sie durch vorsichtiges Erhitzen des Rohrzuckers, Mannits oder auch Milchzuckers mit Salpetersäure. — In einer geräumigen Schale übergiesst man 2 Th. Rohrzucker mit 7 Th. Salpetersäure von 1,27 spec. Gew., erwärmt bis zur beginnenden Gasentwickelung, nimmt dann sogleich vom Feuer, und wenn nach Beendigung der Reaction die Temperatur auf 60⁰ gesunken ist, erhält man bei dieser durch eine untergesetzte Lampe. Sobald die Farbe der Flüssigkeit aus Hellgelb in Hellbraun übergeht, ist fast alle Salpetersäure zersetzt und die mit etwas Wasser verdünnte Flüssigkeit sättigt man entweder mit kohlen-

saurem Kalium und fügt Essigsäure hinzu bis sie stark danach riecht, oder man theilt die Flüssigkeit in zwei Theile, sättigt den einen mit kohlensaurem Kalium und fügt den andern hinzu. In beiden Fällen scheiden sich beim Wochen oder Monate dauernden Stehen Krystalle von saurem zuckersaurem Kalium aus, die man mit wenig Wasser wäscht, abpresst und aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. (Heintz, Centralbl. 1858, 666.) — Das zuckersaure Kalium wird in seiner Lösung mit Chlorcadmium zersetzt, der Niederschlag von zuckersaurem Cadmium mit Schwefelwasserstoff zerlegt und das Filtrat im Vacuum verdunstet; statt Chlorcadmium kann man nicht so gut Bleizucker zur Fällung der Zuckersäure anwenden.

Die Zuckersäure ist eine zerfliessliche, nicht krystallisirbare Masse, die auch leicht in Alkohol, aber nicht in Aether löslich ist; die concentrirte wässrige Lösung bräunt sich beim Kochen. Die trockne Säure verbreitet beim Erhitzen nicht den Geruch nach gebranntem Zucker. — Die Zuckersäure fällt Kalk- und Barytwasser, reducirt mit Ammoniak vermischte Silberlösung und verhindert die Fällung der Eisen(oxyd)salze durch Alkalien; von Salpetersäure wird sie in Oxalsäure, von Braunstein und Schwefelsäure in Ameisensäure verwandelt.

Das neutrale Ammoniumsalz ist eine gummige Masse; das saure Salz, $C_6H_9(NH_4)O_8$, krystallisirt in harten, concentrisch gruppirten kleinen Prismen, und ist schwer löslich in Wasser. — Das neutrale Kaliumsalz, $C_6H_8K_2O_8$, bildet leicht lösliche krystallinische Krusten; das saure Salz, $C_6H_9KO_8$, krystallisirt in feinen, zu lockeren Rinden vereinigten Nadeln, die sich erst in 90 Th. kaltem Wasser lösen und beim Erhitzen nach verbranntem Zucker riechen. — Neutrales zuckersaures Calcium, $C_6H_8Ca_2O_8$, ist ein Niederschlag, welcher sich in Kalilauge löst und beim Erhitzen der kalischen Lösung wieder abscheidet. — Neutrales zuckersaures Silber, $C_6H_8Ag_2O_8$, ist ein weisser Niederschlag. Wird die Mischung des sauren zuckersauren Kaliums mit Bleizucker mehrere Stunden gekocht, so entsteht ein weisses schweres Bleisalz von constanter Zusammensetzung (74,2 Proc. Pb), aus dem aber keine Zuckersäure wieder abgeschieden werden kann. (Liebig, Ann. 113, 1.)

Der neutrale Zuckersäure-Aethyläther, $\left.\begin{matrix}C_6H_8O_6\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}O_2$, entsteht, wenn durch eine Lösung der Zuckersäure in absolutem Weingeist Salzsäuregas geleitet wird. Am leichtesten stellt man ihn rein dar aus seiner Chlorcalciumverbindung: Zuckersaures Calcium wird in absolutem Alkohol vertheilt, Salzsäuregas hindurchgeleitet, die gefällte Krystallmasse — $C_{10}H_{18}O_8 + CaCl$ — nach dem Abpressen in wenig Wasser gelöst, etwas Weingeist und eine concentrirte Glaubersalzlösung zugefügt und im Vacuum neben Schwefelsäure möglichst rasch verdunstet; der Rückstand wird mit wenig absolutem Alkohol behandelt, die Lösung mit viel Aether vermischt und dann wieder im Vacuum verdunstet. — Es bleibt der Zuckersäureäther als farbloser Syrup, der nach Entfernung alles Wassers, Weingeists und Aethers krystallinisch erstarrt, bitter schmeckt, beim Erhitzen zersetzt wird und sich in Wasser und Alkohol leicht, in Aether weniger löst. — Die Chlorcalciumverbindung des Aethers, $C_6H_8(C_2H_5)_2O_8, CaCl$, krystallisirt, löst sich leicht in Wasser, schwer in Weingeist, nicht in Aether. (Heintz, Centralbl. 1858, 666.)

Aethylzuckersäure, $\left.\begin{matrix}C_6H_8O_6\\(C_2H_5)H\end{matrix}\right\}O_2$, ist noch nicht dargestellt. Eine Verbindung, die sich von dieser durch einen geringern Wassergehalt unterscheidet, $C_8H_{12}O_7$, ist bei Behandlung des in absolutem Weingeist vertheilten sauren

zuckersauren Kaliums mit Salzsäuregas von Heintz (l. c.) erhalten. Die filtrirte Lösung wurde über Schwefelsäure und Kalk verdunstet, der Rückstand mit absolutem Alkohol und Aether extrahirt und wieder verdunstet und die nach 48 Stunden abgeschiedenen Krystalle aus absolutem Weingeist umkrystallisirt. — Sie waren durchsichtig, leicht löslich in Wasser und heissem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol, reagirten sauer, schmolzen bei 100° bis 110°, wie es scheint unter Zersetzung.

Saccharamid, $\left.\begin{matrix}C_6H_8O_6\\ H_2\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2$, entsteht beim Einleiten von trocknem Ammoniakgas in eine ätherische Lösung des Zuckersäureäthers; der Niederschlag wird mit kaltem Wasser gewaschen und aus lauwarmem Wasser umkrystallisirt. — Es löst sich nicht in Aether, wenig in kochendem Alkohol, wird von kochendem Wasser in zuckersaures Ammonium verwandelt, färbt sich beim Erhitzen gelb bis schwarz und wird von Säuren sogleich in Zuckersäure und Ammoniak zerlegt. (Heintz, Centralbl. 1859, 190.)

§. 262. Schleimsäure, $\left.\begin{matrix}C_6H_8O_6\\ H_2\end{matrix}\right\}O_2$. — Sie wurde von Scheele entdeckt und vorzüglich von Laugier (Ann. de Chim. 72, 81. — 1809), Malaguti (Ann. 15, 179), Liebig und Pelouze (Ann. 19, 258; 26, 160), Hagen (Ann. 64, 347), Johnson (Ann. 94, 224) und Liés-Bodart (Ann. 100, 325) untersucht. — Sie bildet sich bei Behandlung des Milchzuckers, der Melitose, des Dulcits und Gummis mit Salpetersäure zugleich mit Oxalsäure (Zuckersäure und Weinsäure). — Man erwärmt gelinde 1 Th. Milchzucker mit 2½ Th. Salpetersäure von 1,32 spec. Gew. und 2½ Th. Wasser und erwärmt noch einige Zeit nach eingetretener Reaction; darauf wird mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, von ausgeschiedener Schleimsäure filtrirt und das Filtrat nach Zusatz von ¼ der schon angewandten Salpetersäure im schwachen Sieden erhalten, wobei noch mehr Schleimsäure gewonnen wird (höchstens 33 Proc. vom Milchzucker). (Liebig, Ann. 113, 1.) — Guckelberger (Ann. 64, 348) will 60 bis 65 Proc. Schleimsäure gewonnen haben. Nach Pasteur (Compt. rend. 42, 347) soll Lactose zweimal so viel Schleimsäure als der Milchzucker liefern. — Die Säure wird in das Ammoniumsalz verwandelt, dieses durch Umkrystallisiren gereinigt und aus seiner heissen wässrigen Lösung mit Salpetersäure die Schleimsäure gefällt.

Die Schleimsäure ist ein weisses Krystallpulver, das sich nicht in Alkohol, kaum in kaltem, etwas mehr in kochendem Wasser löst. — Beim Abdampfen der Lösung in kochendem Wasser bleibt eine braune Krystallmasse von Paraschleimsäure, die beim freiwilligen Verdunsten der weingeistigen Lösung zu Rinden vereinigte Tafeln bildet; sie ist löslich in Weingeist, weit leichter löslich in Wasser, als die Schleimsäure, und lässt beim Erkalten der heissen wässrigen Lösung Krystalle der gewöhnlichen Schleimsäure fallen. Die Salze der Paraschleimsäure sind leichter löslich als die Salze der Schleimsäure, nur das Ammoniumsalz der erstern ist schwerer löslich als das der letztern. (Laugier, Malaguti.)

Die Schleimsäure wird von kochender Salpetersäure langsam in Oxalsäure verwandelt, liefert mit Braunstein und Schwefelsäure Ameisensäure, scheint beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure eine

Sulfosäure zu bilden, und liefert bei trockner Destillation Wasser, Kohlensäure, brenzliche Producte, Kohle und Pyroschleimsäure:

$$\underset{\text{Schleimsäure.}}{C_6H_{10}O_8} = \underset{\text{Pyroschleimsäure.}}{C_5H_4O_3} + 3H_2O + CO_2.$$

Mit Phosphorchlorid entsteht eine chlorhaltige Säure.

Schleimsaures Ammonium. Neutrales, $C_6H_8(NH_4)_2O_8$. In kaltem Wasser schwer lösliche Säulen, die bei 220° weich werden und in höherer Temperatur Wasser, Ammoniak, Pyrrol, Kohlensäure, Carbopyrrolamid und brenzliche Producte entwickeln. Saures, $C_6H_9(NH_4)O_8 + H_2O$, dünne farblose Nadeln. — Schleimsaures Kalium. Neutrales, $2(C_6H_8K_2O_8) + H_2O$. Weisse körnige Krystalle, die bei 150° das Krystallwasser verlieren. Saures, $C_6H_9KO_8 + H_2O$. Leicht lösliche wasserhelle Säulen. — Barium- und Calciumsalz sind krystallinische Niederschläge, welche Chlorbarium oder Chlorcalcium in einer Lösung des Ammoniumsalzes hervorbringen. — Schleimsaures Silber, $C_6H_8Ag_2O_8$, ist ein Niederschlag.

Schleimsäure-Methyläther, $C_6H_8(CH_3)_2O_8$, durch Behandlung der Schleimsäure mit Holzgeist und Schwefelsäure dargestellt, krystallisirt in farblosen Säulen oder Blättern, die bei 165° anfangen sich zu zersetzen, bei 174° schmelzen, sich leicht in kochendem Wasser, wenig in Weingeist lösen. (Malaguti.)

Schleimsäure-Aethyläther, $C_6H_8(C_2H_5)_2O_8$. — Er krystallisirt aus kochendem Weingeist in vierseitigen Säulen von 1,17 spec. Gew. bei 20°, die bei 158° unter geringer Zersetzung schmelzen, bei 135° wieder krystallinisch erstarren und nach dem Abkühlen auf 70° bei 150° wieder schmelzen. Aus heissem Wasser krystallisirt er in Säulen, von 1,32 spec. Gew. bei 20°, die bei 158° schmelzen, bei 122° wieder erstarren und nach dem Abkühlen auf 70° bei 100° ölförmig, bei 132° wieder völlig flüssig werden. — Der Schleimsäureäther löst sich sehr leicht in kochendem Weingeist und Wasser, wenig in den kalten Lösungsmitteln und nicht in Aether; er zersetzt sich über 170°, wird in geschmolzenem Zustande von Chlor in ein bernsteingelbes Oel verwandelt und bildet mit wässrigem Ammoniak sogleich Schleimsäureamid. (Malaguti.)

Aethylschleimsäure bildet sich zuweilen, wenn der nicht vollkommen reine Schleimsäureäther in Wasser gelöst ist; es entwickelt sich ein Weingeistgeruch und beim Abdampfen bleibt ein Rückstand, der nach dem Waschen mit Weingeist und Umkrystallisiren aus Wasser aus weissen asbestähnlichen, sauer reagirenden Säulen besteht; sie lösen sich ziemlich in Wasser, kaum in Weingeist, zersetzen sich bei 190° unter Schmelzung und absorbiren Ammoniakgas. (Malaguti.)

Amylschleimsäure, $C_6H_9(C_5H_{11})O_8$, entsteht bei mehrstündiger Digestion einer Mischung von Amylalkohol, Schleimsäure und englischer Schwefelsäure, und wird durch Waschen der braunen Masse mit Wasser und Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol in farblosen, fettig anzufühlenden, sauer reagirenden Nadeln gewonnen, die sich leicht in

heissem Wasser und Alkohol lösen und von Alkalien unter Abscheidung von Amylalkohol zersetzt werden.

Schleimsäureamid, $\left.\begin{matrix} C_6H_8O_6 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$. — Man vermischt den Schleimsäureäther mit wässrigem Ammoniak und reinigt durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser. — Kleine farblose Krystalle von 1,589 spec. Gew. bei 13°,5, die sich nicht in Weingeist und Aether, wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser lösen, sich bei 200° bräunen, bei 208° Wasser entwickeln, bei 220° schmelzen und sich dann zersetzen. (Malaguti.)

Eine eigenthümliche Säure, $C_6H_4Cl_2O_4$, hat Liés-Bodart (l. c.) durch Erhitzen von 1 Mol. Schleimsäure mit 2 Mol. Phosphorchlorid auf 160° im Oelbade dargestellt. Die so weit erhitzte Retorte wird in kaltes Wasser gestellt, der Inhalt mit kaltem Wasser vermischt und mit Kalkwasser alkalisch gemacht; aus der siedend filtrirten Flüssigkeit setzen sich beim Verdunsten warzig gruppirte Krystalle des Kalksalzes (5 Proc. der Schleimsäure) ab, deren wässrige Lösung mit Bleizucker gefällt wird. — Die mit Schwefelwasserstoff aus dem Bleisalz abgeschiedene Säure krystallisirt sehr schön und giebt mit Silber ein Salz von der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix} C_6H_2Cl_2O_2 \\ Ag_2 \end{matrix}\right\} O_2$. — Die Bildung der Säure erfolgt nach der Gleichung:

$$C_6H_{10}O_8 + 2PCl_5 = C_6H_4Cl_2O_4 + 2PCl_3O + 2H_2O + 2HCl.$$

§. 263. Pyroschleimsäure, $\left.\begin{matrix} C_5H_3O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O$. — Sie wurde von Scheele schon bemerkt und von Houton-Labillardière (Ann. de Chim. et de Phys. 9, 365) für eine eigenthümliche Säure erkannt. Ausführlicher untersucht wurde sie darauf von Malaguti (Ann. 25, 279; 32, 41; Compt. rend. 22, 856), Liés-Bodart (Ann. 100, 327) und Schwanert. — Schleimsäure wird der trocknen Destillation unterworfen, das Destillat nach dem Verdünnen mit Wasser filtrirt, das Filtrat zur Krystallisation verdampft und die abgeschiedene Säure durch Umkrystallisiren und Destilliren gereinigt. (Houton.) — Furfurol wird mit Wasser vermischt und mit Silberoxyd gekocht, aus dem Filtrat mit Salzsäure das Silber gefällt und die filtrirte Flüssigkeit zur Krystallisation gebracht. (Schulz, Schwanert.) — Weisse lange Blätter oder Nadeln, sehr leicht in Weingeist, in 4 Th. kochendem und 28 Th. kaltem Wasser löslich, bei 134° schmelzend, bei 128° zu einer weissen Krystallmasse erstarrend und schon bei 100° sich in weissen, stechend riechenden Dämpfen verflüchtigend. Salpetersäure ist ohne Einwirkung auf die Pyroschleimsäure, Brom scheidet aus der wässrigen Lösung des Kaliumsalzes ein Oel ab und entwickelt einen durchdringenden Geruch, Phosphorchlorid verwandelt sie in das Chlorür und bei längerer Einwirkung des Schwefelsäureanhydrids entsteht Sulfopyroschleimsäure.

Pyroschleimsaures Barium, $C_5H_3BaO_3$. In Weingeist und Wasser leicht lösliche kleine Krystalle. — Pyroschleimsaures Silber, $C_5H_3AgO_3$. Weisse oder grünlich gefärbte Schuppen, deren wässrige Lösung sich beim Abdampfen schwärzt.

Pyroschleimsäure-Aethyläther, $\left.\begin{matrix}C_5H_3O_2\\(C_2H_5)\end{matrix}\right\}O$. — Durch die Lösung der Pyroschleimsäure in absolutem Alkohol wird Salzsäuregas geleitet und nach einigen Tagen Wasser zugemischt, welches den Aether in farblosen, bald krystallinisch erstarrenden Oeltropfen fällt. — Wasserhelle, bei 34° schmelzende Blätter, die zwischen 208° und 210° sieden, dem Naphtalin ähnlich riechen, erst kühlend, dann stechend und bitter schmecken, nicht in Wasser, in jedem Verhältniss in Weingeist und Aether löslich sind. (Malaguti.)

Der Pyroschleimsäureäther schmilzt in einem Strome trocknen Chlorgases und verwandelt sich in einen wasserhellen, stark und angenehm riechenden Syrup von 1,496 spec. Gew. bei 19°, der sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether löst, und dessen Zusammensetzung $C_7H_8Cl_4O_3$ ist. — Beim Erhitzen zersetzt er sich unter Salzsäureentwickelung, wird in weingeistiger Lösung von Ammoniakgas unter Abscheidung von Salmiak und dunkel gefärbten Producten und von heisser Kalilauge unter Färbung zersetzt. (Malaguti.)

Pyroschleimsäurechlorür, $\left.\begin{matrix}C_5H_3O_2\\Cl\end{matrix}\right\}$, bildet sich bei Destillation der Pyroschleimsäure mit Phosphorchlorid. Es ist eine stark lichtbrechende, bei 170° siedende, dem Benzoylchlorür ähnlich riechende Flüssigkeit. (Liés-Bodart.)

Pyroschleimsäureamid, $\left.\begin{matrix}C_5H_3O_2\\H\\H\end{matrix}\right\}N$. — Der Aether wird mit wässrigem Ammoniak einige Tage in zugeschmolzenen Röhren im Salpeterbade erhitzt, oder das Chlorür mit wässrigem Ammoniak vermischt. — In Wasser, Weingeist und Aether lösliche warzige Krystalle, die schon bei 100° anfangen zu sublimiren, bei 130° bis 132° schmelzen und sich unzersetzt destilliren lassen. (Malaguti, Schwanert.)

Lässt man trockne Pyroschleimsäure längere Zeit mit Schwefelsäureanhydrid in Berührung und neutralisirt nach dem Verdünnen mit Wasser mit kohlensaurem Barium, so liefert das Filtrat beim Verdunsten in gelinder Wärme oder beim Vermischen mit Weingeist eine undeutlich krystallinische Salzmasse von sulfopyroschleimsaurem Barium; das bei 150° getrocknete Salz ist $C_5H_2(SO_2)Ba_2O_4$ zusammengesetzt. (Schwanert.)

§. 264. Furfurol, $C_5H_4O_2$. — Es wurde 1831 von Döbereiner (Ann. 3, 141) entdeckt, als er zur Darstellung der Ameisensäure Kleie oder Zucker mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure destillirte. Später ist es untersucht von Stenhouse (Ann. 35, 301; 74, 278), Fownes (Ann. 54, 52), Cahours (Ann. 69, 82), Schulz und Schwanert. — Gerhardt betrachtete es als Aldehyd der Pyroschleimsäure und Schulz und Schwanert fanden diese Ansicht durch ihre Versuche bestätigt.

Das Furfurol bildet sich bei trockner Destillation des Zuckers und Holzes (Völckel, Ann. 85, 63), und wenn Kleie, Mehl, Stärke, Gummi, Holzfaser u. s. w. mit verdünnter Schwefelsäure oder Chlorzink destillirt werden (immer zugleich mit Aceton). — Man destillirt 1 Th. Kleie mit 1 Th. englischer Schwefelsäure und 2 Th. Wasser in einer kupfernen Blase bis der Geruch nach schwefliger Säure stark auftritt, mischt das Destillat mit Kochsalz und destillirt nochmals ab, bis Ammoniak aus dem Uebergehenden kein Furfuramid mehr abscheidet; das bei der zweiten Destillation abgeschiedene ölförmige Furfurol wird entfernt, die wässrige Flüssigkeit nochmals mit Kochsalz destillirt oder mit Ammoniak vermischt, um Furfuramid zu fällen; die Ausbeute beträgt 2,5 bis 3,6 Proc. von der angewandten Kleie. — v. Babo (Ann. 85, 100) zieht es vor 3 Th. Kleie mit 1 Th. Chlorzink und so viel Wasser, dass die Masse davon ganz durchdrungen ist, zu destilliren. — Das mit Chlorcalcium entwässerte und frisch destillirte Furfurol ist eine fast farblose Flüssigkeit, die sich aber bald dunkler färbt, nach bitteren Mandeln und Zimmt riecht, sich leicht in Weingeist, in 11 Th. Wasser von 13⁰ löst, bei 16⁰ das spec. Gew. 1,164 besitzt und bei 162⁰ siedet.

In schlecht verschlossenen Gefässen verwandelt es sich mit der Zeit in einen schwarzen Theer; concentrirte Schwefelsäure löst es in der Kälte und Wasser scheidet es aus der Lösung wieder ab, warme concentrirte Schwefelsäure oder Salzsäure färben es dunkelbraun, kalte oder warme Kalilauge lösen es und Säuren fällen aus der Lösung ein Harz, Chlor bildet damit schwarze harzartige Producte.

Von Braunstein oder chromsaurem Kalium und Schwefelsäure wird das Furfurol in braune Substanzen übergeführt, selbst von verdünnter Salpetersäure wird es zu Oxalsäure oxydirt; kocht man jedoch die wässrige Lösung mit Silberoxyd, so scheidet sich metallisches Silber ab und aus dem Filtrat krystallisirt beim Verdunsten pyroschleimsaures Silber. (Schulz, Schwanert.) — Auch andere Reactionen lassen es als einen Aldehyd erscheinen, der sich aber nicht den Aldehyden der fetten Säuren, sondern denen der aromatischen Säuren (z. B. dem Salicylaldehyd) analog verhält: Frisch dargestelltes Furfurol löst sich mit der grössten Leichtigkeit in concentrirten Lösungen der sauren schwefligsauren Alkalien und beim Verdunsten der Lösungen scheiden sich krystallinische Verbindungen ab (Schwanert); mit Ammoniak bildet es Furfuramid (Fownes l. c.):

$$3\,C_5H_4O_2 + 2\,NH_3 = \underset{\text{Furfuramid.}}{C_{15}H_{12}N_2O_3} + 3\,H_2O,$$

und das Furfuramid wird durch Erhitzen oder Kochen mit Kalilauge in ein isomerisches Alkaloid, Furfurin, verwandelt; mit Schwefelammonium bildet es Thiofurfol (Cahours):

$$C_5H_4O_2 + H_2S = \underset{\text{Thiofurfol.}}{C_5H_4OS} + H_2O.$$

Thiofurfol, C_5H_4OS. — Durch die verdünnte Lösung des Furfuramids in Weingeist wird langsam Schwefelwasserstoff geleitet und das niederfallende gelbe krystallinische Thiofurfol mit Weingeist gewaschen. — Es schmilzt beim Erhitzen und liefert ein Sublimat, $C_9H_8O_2$, das nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist in farblosen

langen Nadeln erscheint, sich wenig in warmem Wasser, mehr in warmem Weingeist oder Aether löst und von Salpetersäure in Oxalsäure verwandelt wird. (Cahours.)

§. 265. Furfuramid, $C_{15}H_{12}N_2O_3 \left.\left\{\begin{matrix} C_5H_4O \\ C_5H_4O \\ C_5H_4O \end{matrix}\right\}N_2\right\}$. — Furfurol oder die wässrige Lösung desselben lässt man mit Ammoniak vermischt einige Tage stehen, worauf sich das Furfuramid als voluminöse Krystallmasse abscheidet. — Aus heissem Weingeist schiesst es in zu Büscheln vereinigten kurzen weissen Nadeln an, die sich beim Aufbewahren bräunen, nicht in kaltem Wasser, leicht in Weingeist und Aether löslich sind, beim Erhitzen auf 110° bis 120° oder Kochen mit verdünnter Kalilauge in Furfurin übergehen, von Säuren sogleich, von kochendem Wasser langsam in Furfurol und Ammoniak zerlegt werden, und mit Schwefelwasserstoff in weingeistiger Lösung Thiofurfol und Schwefelammonium bilden. (Fownes.)

Furfurin, $C_{15}H_{12}N_2O_3$. — Getrocknetes Furfuramid wird in verdünnte siedende Kalilauge eingetragen und nach 15 Minuten dauerndem Kochen das beim Erkalten erstarrende Oel — Furfurin — mit kaltem Wasser gewaschen und durch Lösen in heisser wässriger Oxalsäure in das oxalsaure Salz verwandelt. Die Krystalle desselben, welche sich beim Erkalten absetzen, werden aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, wieder in kochendem Wasser gelöst und mit Ammoniak vermischt, worauf beim Erkalten weisse Krystalle von Furfurin anschiessen. (Fownes.) — Furfurin entsteht, wenn Furfuramid ½ Stunde auf 110° bis 120° erhitzt oder durch das auf diese Temperatur gebrachte Furfurol Ammoniakgas geleitet wird. (Bertagnini, Ann. 88, 128.) — Weisse seidenglänzende, zarte Nadeln, leicht löslich in Aether und Weingeist, löslich in 137 Th. kochendem, unlöslich in kaltem Wasser und schon unter 100° zu einem farblosen Oele schmelzend. Die Lösungen reagiren stark alkalisch.

Salzsaures Furfurin, $C_{15}H_{12}N_2O_3, HCl + H_2O$. Feine seidenglänzende, zu Büscheln vereinigte, leicht lösliche Nadeln, deren Lösung mit Platinchlorid einen hellgelben Niederschlag, $C_{15}H_{12}N_2O_3, HCl, PtCl_2$, giebt, welcher aus Alkohol in langen Nadeln anschiesst. — Oxalsaures Furfurin. Das neutrale Salz bildet in Wasser leicht lösliche Nadelbüschel. Das saure Salz, $C_{15}H_{12}N_2O_3, C_2H_2O_4$, besteht aus durchsichtigen, in kaltem Wasser schwer löslichen Tafeln. (Fownes.)

§. 266. Aus verschiedenen Seealgen (Fucus nodosus, F. vesiculosus, F. serratus) hat Stenhouse (Ann. 74, 278) durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure ein dem Furfurol isomerisches und sehr ähnliches, aber doch in einigen Eigenschaften abweichendes Liquidum erhalten, das er Fucusol nennt. — Das spec. Gew. bei 13°,5 ist 1,150, es siedet zwischen 171° und 172°, löst sich in 14 Th. Wasser von 13°, weit weniger in Ammoniak, als Furfurol und damit Fucusamid bildend, das von kochender Kalilauge in Fucusin verwandelt wird. Diese Basis lässt sich nicht durch Krystallisation aus Wasser, Weingeist oder Aether reinigen, sondern muss in das gut krystallisirende salpetersaure Salz verwandelt werden, aus dessen Lösung es sich nach dem Vermischen mit Ammoniak in platten, sternförmig vereinigten Krystallen absetzt; es löst sich in 2400 Th. Wasser von 8°, während Furfurin 4800 Th. bedarf; das salpetersaure Salz und die Platinverbindung schiessen in anderen Krystallen an, als die entsprechenden Furfurinverbindungen.

§. 267. Von Malaguti (Compt. rend. 22, 856) ist bei der trocknen Destillation des schleimsauren Ammoniums eine Bipyromucamid ge-

nannte Verbindung erhalten, welche die Zusammensetzung eines Amids der Pyroschleimsäure, diese zweibasisch genommen, besitzt: $C_5H_6N_2O$ $= \left.\begin{matrix} C_5H_2O \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$. Wir nennen diese Verbindung hier Carbopyrrolamid.

Das schwarze stinkende Destillat des schleimsauren Ammoniums wird im Wasserbade verdunstet, der krystallinische Rückstand zwischen Papier abgepresst und wiederholt aus Weingeist umkrystallisirt. — Aus pyroschleimsaurem Ammonium entsteht diese Verbindung nicht bei trockner Destillation. — Sie bildet Blättchen, die bei 176° schmelzen, bei 130° bis 133° wieder erstarren, sich wenig in kaltem Wasser, leichter in Weingeist und Aether lösen.

Nach Untersuchungen von Schwanert *) zerlegt sich das Carbopyrrolamid beim Erhitzen mit Barythydrat in zugeschmolzenen Röhren in Ammoniak und das Bariumsalz einer Säure, $C_5H_5NO_2$, der Carbopyrrolsäure. Der Inhalt der Röhren wird in heissem Wasser gelöst, bis zur Entfernung des Ammoniaks gekocht, mit Kohlensäure der überschüssige Baryt gefällt und das Filtrat verdunstet; das Bariumsalz, $C_5H_4BaNO_2$, krystallisirt in weissen perlmutterglänzenden Blättchen, die häufig etwas röthlich gefärbt sind und beim Erhitzen Pyrrol liefern. Die möglichst concentrirte kalte Lösung des Bariumsalzes giebt mit Salzsäure einen weissen krystallinischen Niederschlag der Carbopyrrolsäure, die aus der Lösung in wenig heissem Alkohol in kleinen schmutzig weissen Krystallen anschiesst. Bei trockner Destillation zerlegt sie sich in Kohlensäure und Pyrrol. Wird die wässrige Lösung der Säure oder das Bariumsalz mit überschüssiger Salzsäure bis auf 60° erwärmt, so entweicht 1 Mol. Kohlensäure und es scheidet sich Pyrrolroth in gelben, rothen oder braunen Flocken aus. Die Zersetzung geht nach der Gleichung vor sich:

$$\underset{\text{Carbopyrrolsäure.}}{C_5H_5NO_2} = CO_2 + \underset{\text{Pyrrol.}}{C_4H_5N};$$

und das Pyrrol zersetzt sich bei Einwirkung der Säuren, wie Anderson (Ann. 105, 349) schon gefunden hat, in Pyrrolroth.

Obgleich diese Versuche noch nicht genügen, eine sichere Entscheidung über die Natur des Carbopyrrolamids zu fällen, so deuten sie doch schon Wege an, auf welchen man das Ziel erreichen wird. Es mag hier noch erwähnt werden, dass die Carbopyrrolsäure der Carbanilidsäure (Anthranilsäure) entspricht, welche erst später beschrieben wird; beide zerfallen nach folgenden Gleichungen:

$$\underset{\text{Anthranilsäure.}}{C_7H_7NO_2} = CO_2 + \underset{\text{Anilin.}}{C_6H_7N};$$

$$\underset{\text{Carbopyrrolsäure.}}{C_5H_5NO_2} = CO_2 + \underset{\text{Pyrrol.}}{C_4H_5N}.$$

§. 268. Pyrrol, C_4H_5N. — Diese Basis wurde schon von Runge bemerkt, aber erst von Anderson (Ann. 80, 63; 105, 349) aus den Producten der trocknen Destillation thierischer Materien abgeschie-

*) Die vollständige Abhandlung ist Ann. 116, 257 erschienen.

den. Schwanert beobachtete 1860, dass bei trockner Destillation des schleimsauren Ammoniums Pyrrol in ziemlich beträchtlicher Menge auftritt; ferner stellte er es aus dem Carbopyrrolamid und der Carbopyrrolsäure dar. Endlich scheint es auch bei trockner Destillation des zuckersauren Ammoniums gewonnen zu werden. — Knochenöl wird für sich destillirt bis $1/_{12}$ übergegangen ist; das auf dem wässrigen Destillat schwimmende Oel wird abgehoben, mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt und die vom neutralen Oele getrennte saure Lösung der Basen destillirt, wobei unreines Pyrrol übergeht. Dasselbe wird mit dem fünf- bis sechsfachen Gewicht Kalihydrat in einem Kolben mit aufgesetztem Kühlrohre anhaltend erhitzt, zuletzt bis fast zum Rothglühen, dann mit gesenktem Kühlrohre das Pyrrol abdestillirt und für sich rectificirt. — Schleimsaures Ammonium unterwirft man der trocknen Destillation, hebt das auf dem wässrigen Destillat schwimmende braune Oel ab, entwässert letzteres mit Kalihydrat und destillirt mit eingesenktem Thermometer.

Das Pyrrol ist eine farblose Flüssigkeit, die sich an der Luft bräunt, in hermetisch verschlossenen Gefässen lange unverändert aufbewahrt werden kann, angenehm ätherartig riecht, süss und stechend schmeckt, in Wasser unlöslich ist, von Säuren langsam gelöst wird, das spec. Gew. 1,077 besitzt und bei 133° siedet. — Ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspahn wird im Pyrroldampfe augenblicklich purpurroth gefärbt. Kalte Salzsäure löst es unverändert, beim Erwärmen scheidet sich eine rothe flockige Substanz, Pyrrolroth, ab, die eine nicht zu verdünnte Lösung gallertartig gestehen macht; in der Kälte tritt dieselbe Umwandlung langsam ein. — Platinchlorid färbt die salzsaure Pyrrollösung dunkel und bald scheidet sich ein schwerer platinhaltiger Niederschlag ab. Beim Kochen mit Salpetersäure bildet sich eine dunkelrothe Lösung, aus welcher Wasser ein gelbes Harz fällt; bei fortgesetztem Kochen entsteht Oxalsäure. — Die alkoholische Pyrrollösung giebt mit Sublimat einen weissen, kaum krystallinischen Niederschlag, $C_4H_5N, 4HgCl$, mit Chlorcadmium ebenfalls einen weissen krystallinischen Niederschlag, $2C_4H_5N, 3CdCl$.

Pyrrolroth ist schwierig von constanter Zusammensetzung zu erhalten. Am schönsten wird es gewonnen, wenn man Pyrrol in verdünnter Schwefelsäure löst, erhitzt bis sich die rothen Flocken deutlich abgeschieden haben, filtrirt, mit heissem Wasser auswäscht, mit wenig verdünnter Kalilauge übergiesst und diese wieder durch Auswaschen entfernt. Bei anhaltendem Kochen der sauren Pyrrollösung färbt sich das Pyrrolroth immer dunkler. — Es ist eine orangerothe, leichte, poröse, amorphe Substanz, die sich nicht in Wasser, wenig in kochendem Weingeist und Aether löst; Säuren und Alkalien lösen es auch nicht, zersetzen es aber bei längerem Kochen. Bei trockner Destillation giebt es ein widerlich riechendes Oel und lässt einen kohligen Rückstand. — Es enthält Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff ($C_{12}H_{14}N_2O$?).

Die Zuckerarten.

§. 269. Man rechnet zu dieser Gruppe süssschmeckende, auf Lackmus nicht reagirende, aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehende Verbindungen; sehr häufig sind in ihnen Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältniss, in welchem sie Wasser bilden, zuweilen auch Wasserstoff oder Sauerstoff in grösserer Atomzahl vorhanden. Alle sind auflöslich in Wasser und die meisten in Krystallen bekannt.

Sie spielen die Rolle mehratomiger Alkohole, d. h. sie können gleich dem Glycerin mit Säuren unter Abscheidung von Wasser zusammengesetzte Aether bilden, die bei gewissen Metamorphosen das Wasser wieder aufnehmen und in den Zucker (oder einen durch die Elemente des Wassers von ihm sich unterscheidenden Stoff) und die Säure zerfallen.

Nach ihrem Verhalten gegen Bierhefe theilen wir diese Verbindungen in:

Eigentliche Zucker, die direct oder nach Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure durch Hefe in weinige Gährung versetzt werden können, und:

Zuckerähnliche Stoffe, die durch Hefe auch nach der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure nicht in weinige Gährung gerathen. Von den letzteren liefern einige (Mannit, Dulcit, Sorbin — sowie Glycerin, Gummi und Stärke) Kohlensäure und Alkohol zugleich mit Wasserstoff, Milchsäure, Buttersäure und Essigsäure, wenn ihre wässrige Lösung mehrere Wochen oder Monate mit Käse und Kreide bei einer Temperatur unter 50° stehen gelassen wird. — Von der einen Verbindung, dem Mannit, ist ebenso wie vom Glycerin die Umwandlung in einen eigentlichen gährungsfähigen Zucker bei der Berührung mit dem Gewebe der Testikel nachgewiesen.

Die eigentlichen Zuckerarten werden zweckmässig wieder in zwei Abtheilungen gebracht, deren Repräsentanten der *Rohrzucker* und der *Traubenzucker* sind.

Die dem Rohrzucker sich anschliessenden Zucker sind:

1. *Rohrzucker* $C_{12}H_{22}O_{11}$.
2. *Trehalose* $C_{12}H_{22}O_{11}$ (krystallisirt $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$).
3. *Melezitose* $C_{12}H_{22}O_{11}$ („ $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$).
4. *Melitose* $C_{12}H_{22}O_{11}$ („ $C_{12}H_{22}O_{11} + 3H_2O$).

Sie werden von Hefe schwierig in Gährung versetzt, bei 100° von Alkalien nicht oder kaum verändert, üben bei dieser Temperatur auf kalische Kupferlösung kaum reducirenden Einfluss aus, lenken die Polarisationsebene nach rechts ab und werden durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Zuckerarten der folgenden Abtheilung übergeführt.

Die dem Traubenzucker sich anschliessenden Zucker sind:

1. *Traubenzucker* $C_6H_{12}O_6$ (und $C_6H_{12}O_6 + H_2O$).
2. *Fruchtzucker* $C_6H_{12}O_6$.
3. *Modificirter Rohrzucker* (Sucre interverti).
4. *Lactose*.

Sie werden durch Hefe leicht in weinige Gährung versetzt, bei 100° oder schon bei gewöhnlicher Temperatur von den Alkalien zersetzt, scheiden schon in der Kälte oder bei 100° Kupferoxydul aus der kalischen Kupferlösung und sind optisch wirksam.

Zwischen beiden Abtheilungen steht der Milchzucker $C_{12}H_{22}O_{11}$ (krystallisirt $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$), der wie der Rohrzucker von Hefe nicht in Gährung versetzt und beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in einen dem Traubenzucker ähnlichen Zucker (Lactose) verwandelt wird, dagegen wie der Traubenzucker kalische Kupferlösung reducirt und von den Alkalien bei 100° gebräunt wird.

Die zuckerähnlichen Stoffe sind:

1. Eucalyn $C_6H_{12}O_6$.
2. Sorbin $C_6H_{12}O_6$.
3. Quercitrinzucker $C_{12}H_{24}O_{12}$ (krystallisirt $C_{12}H_{24}O_{12} + 3H_2O$).

Diese drei reduciren noch kalische Kupferlösung und werden durch Alkalien gebräunt; Eucalyn und Sorbin sind auch optisch wirksam.

4. Inosit $C_6H_{12}O_6$ (krystallisirt $C_6H_{12}O_6 + 2H_2O$).
5. Mannit $C_6H_{14}O_6$.
6. Dulcit $C_6H_{14}O_6$.
7. Melampyrit $C_6H_{14}O_6$ (?).
8. Quercit $C_6H_{12}O_5$.
9. Pinit $C_6H_{12}O_5$.
10. Phycit $C_4H_{10}O_4$ oder $C_{12}H_{30}O_{12}$.

§. 270. Verhalten der Zuckerarten gegen polarisirtes Licht. — Zur Untersuchung der optischen Eigenschaften der Zuckerarten bringt man ihre Lösung in den §. 19 beschriebenen mit zwei Nicol'schen Prismen construirten Polarisationsapparat *). Der Farbenwechsel, welcher bei Drehung des mit Kreistheilung versehenen Nicol (Ocularnicol) eintritt, zeigt sich besonders auffallend bei der violetten Farbe, die bei einer Drehung des Ocularnicols plötzlich in Blau oder Roth übergeht. Man hat diese Farbe die Uebergangsfarbe (Teinte de passage) genannt und bezieht auf diese in der Regel die Angabe der Ableitung; wenn z. B. von einer Zuckerlösung gesagt wird, sie drehe die Polarisationsebene um 24° nach rechts, so erscheint das Feld bei einer Drehung des Ocularnicols um 24° nach rechts violett gefärbt (diese Zahl mit $^{23}/_{30}$ multiplicirt giebt die Ablenkung des rothen Strahls).

Die Stärke der Ablenkung der Polarisationsebene hängt ab von der Anzahl der Zuckermolecüle, welche der Lichtstrahl passiren muss. Bei gleicher Länge der Säule der Zuckerlösung wird die Polarisationsebene um so weiter nach rechts oder links abgelenkt, je concentrirter die Lösung ist; bei gleicher Concentration der Lösung, aber verschiedener Länge der Säule, wird die Polarisationsebene um so weiter nach rechts oder links gedreht, je länger die Säule ist; und endlich wird die Polarisationsebene um gleichviel abgelenkt, wenn man den Strahl eine Säule von 100 Mm. Länge passiren lässt, als dann, wenn diese

*) Ein Apparat, der genauere Resultate liefert, ist von Biot, 1840, Cpt. rend. XI, 413 beschrieben und später 1860, Ann. de Chim. et de Phys. 59, 206 wieder empfohlen worden.

Lösung durch Wasserzusatz auf eine Säule von doppelter Länge gebracht worden ist.

Mit specifischer Drehkraft hat man die Drehung bezeichnet, welche die reine Substanz der Längeneinheit (100 Mm. als Längeneinheit genommen) bei der hypothetischen Dichte 1 der Polarisationsebene ertheilen würde. Man drückt sie durch die Formel

$$[\alpha] = + \text{ oder } - \frac{\alpha}{\varepsilon \,.\, l \,.\, \delta}$$

aus, in welcher $+$ die Ablenkung nach rechts, $-$ die Ablenkung nach links *), α den für die Uebergangsfarbe beobachteten Drehungswinkel, ε das Gewicht an optisch wirksamer Substanz in der Lösung, l die Länge der Säule und δ das specifische Gewicht der Lösung bedeutet. Die specifische Drehkraft $[\alpha]$ ist charakteristisch für jede optisch wirksame Substanz, sie ist dieselbe bei gleicher Temperatur für alle Werthe von ε, l und δ.

Berechnung der specifischen Drehkraft $[\alpha]$ des Rohrzuckers. — In einem Liter der Lösung sind 164,7 Grm. Zucker enthalten, das specifische Gewicht (δ) ist 1,06, in einer Gewichtseinheit sind 0,155 Grm. Zucker (ε), die Säule hat 200 Mm. Länge (l) und die an der Uebergangsfarbe beobachtete Ablenkung beträgt $+ 24^0$ (α); es ist also $[\alpha] = \frac{24}{0{,}155 \times 2 \times 1{,}06} = + 73^0$.

Die Bestimmung der specifischen Drehkraft $[\alpha]$ berechnet sich ohne Ermittelung des specifischen Gewichts der betreffenden Flüssigkeit, sobald man für den Versuch eine volumprocentische Lösung derselben hergestellt hat, nach der Formel:

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{v \,.\, l},$$

worin α den Drehungswinkel, v die Menge der Substanz in Grammen für 1 Cc. der Lösung und l die Rohrlänge bedeutet. Es folgt dieses aus der Gleichung $v = \varepsilon \,.\, \delta$. — Beispiel. 12 Grm. Traubenzucker sind zu 100 Cc. Flüssigkeit gelöst, jeder Cubikcentimeter enthält also 0,12 Grm. ($= v$) Zucker; die nach 24 Stunden beobachtete Ablenkung in einem 200 Mm. ($= l$) langem Rohr war $+ 13^0{,}7$ ($= \alpha$) mithin

$$[\alpha] = \frac{13{,}7}{0{,}12 \,.\, 2} = + 57^0{,}1.$$

Auf das Rotationsvermögen ist bei einigen Zuckerarten das längere Stehen ihrer Lösung oder Erwärmen derselben ohne bedeutenden Einfluss (Rohrzucker, Trehalose, Melezitose, Melitose, Pinit, Sorbin, Eucalyn [?]), bei anderen tritt langsam beim Stehen der Lösung, sehr rasch beim Erwärmen derselben Verminderung und Constantwerden des Rotationsvermögens ein (Traubenzucker, Milchzucker, Lactose, Fruchtzucker, modificirter Rohrzucker [Sucre interverti]).

---

*) Man bezeichnet auch die Ablenkung nach rechts mit ↗, die nach links mit ↖.

1. Rechtsdrehende Zuckerarten.

Rohrzucker, $C_{12}H_{22}O_{11}$. $[\alpha] = + 73^{0},8$. — Das Rotationsvermögen bleibt beim Stehen und Erwärmen der Lösung unverändert. Nachdem der Zucker einige Zeit auf 160° erhitzt ist, besitzt seine Lösung die specifische Drehkraft $[\alpha] = + 35^{0}$ bis $+ 36^{0}$; er besteht dann aus Traubenzucker und Saccharid, welches letztere annähernd die specifische Drehkraft $[\alpha] = + 15^{0}$ besitzt und das beim Eindampfen seiner Lösung oder Kochen derselben mit Säuren linksdrehend wird. — Der durch Behandlung mit Säuren modificirte Rohrzucker (Sucre interverti) hat die specifische Drehkraft für die Formel:

	$C_{12}H_{22}O_{11}$	$C_6H_{12}O_6$
bei $+ 14^{0}$	$[\alpha] = - 28^{0}$	$[\alpha] = - 26^{0},6$,
„ $+ 52^{0}$	$[\alpha] = - 14^{0}$	$[\alpha] = - 13^{0},3$,
„ $+ 80^{0}$	$[\alpha] = 0^{0}$	$[\alpha] = 0^{0}$.

Dieser modificirte Rohrzucker lässt sich zerlegen in einen warzig krystallisirten Zucker, der das Rotationsvermögen des Traubenzuckers besitzt, und einen nicht krystallirenden Zucker (vielleicht identisch mit dem Fruchtzucker), dessen specifische Drehkraft für die Formel $C_6H_{12}O_6$ ist:

bei $+ 14^{0}$	$[\alpha] = - 106^{0}$,
„ $+ 52^{0}$	$[\alpha] = - 79^{0},5$,
„ $+ 90^{0}$	$[\alpha] = - 53^{0}$.

Demnach scheint der modificirte Rohrzucker aus gleichen Aequivalenten Traubenzucker und linksdrehendem syrupförmigem Zucker zu bestehen, denn es berechnet sich daraus die specifische Drehkraft des modificirten Zuckers für die Formel $C_6H_{12}O_6$ bei $+ 14^{0}$:

$$\left(-\frac{106}{2}\right) + \left(+\frac{53}{2}\right) = - 26^{0},5,$$

wie auch der Versuch ergeben hat.

Trehalose, $C_{12}H_{22}O_{11}$. $[\alpha] = + 220^{0}$. — Das Rotationsvermögen ändert sich nicht beim Stehen und Erwärmen der Lösung und wird bei anhaltendem Erhitzen derselben mit Säuren auf 100° allmälig gleich dem Rotationsvermögen des Traubenzuckers ($+ 57^{0}$). — Die specifische Drehkraft der krystallisirten Trehalose, $C_{12}H_{22}O_{11} + 2H_2O$ ist $[\alpha] = + 199^{0}$, der krystallisirten Mycose $[\alpha] = + 177^{0}$ gefunden.

Melezitose, $C_{12}H_{22}O_{11}$. $[\alpha] = + 94^{0},1$. — Das Rotationsvermögen ändert sich nicht beim Stehen und Erwärmen der Lösung und wird beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure gleich dem des Traubenzuckers ($+ 57^{0}$).

Melitose, $C_{12}H_{22}O_{11}$. $[\alpha] = + 102^{0}$. — Durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure verliert sie etwa $^2/_5$ ihrer Drehkraft ($[\alpha]$ ungefähr $= + 63^{0}$).

Milchzucker, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. $[\alpha] = + 56^{0},4$. — Dieses ist die specifische Drehkraft des Milchzuckers, wenn sie durch längeres Stehen oder Erwärmen seiner Lösung auf 100° constant geworden ist; im Augenblick der Lösung ist sie $^8/_5$mal so gross. — Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird der Milchzucker in Lactose verwandelt, dessen specifische Drehkraft im Augenblick der Lösung $[\alpha] = + 139^{0},6$, nachdem sie beim Stehen der Lösung constant geworden ist, $[\alpha] = + 83^{0},2$ ist. Beim Kochen des Milchzuckers mit Salpetersäure nimmt das Rotationsvermögen zuerst um $^{13}/_{10}$ nach rechts hin zu, wird darauf $= 0^{0}$ und in dieser Periode geht die Bildung der Schleimsäure vor sich; es zeigt sich darauf wieder eine Ablenkung der Polarisationsebene nach rechts, die $^1/_4$ des ursprünglichen Ablenkungsvermögens des Milchzuckers erreicht und endlich wieder abnimmt und $= 0$ wird; erst bei dieser letzten Abnahme tritt Oxalsäure auf.

Traubenzucker, $C_6H_{12}O_6 + H_2O$. $[\alpha] = + 57^0,6$ specifische Drehkraft nach dem Constantwerden des Rotationsvermögens beim längeren Stehen oder Erwärmen der Lösung (Glucose monorotatoire); $[\alpha] = + 106^0,4$ specifische Drehkraft im Augenblick der Lösung (Glucose birotatoire). Der durch Erhitzen auf 100⁰ (unter Schmelzung) entwässerte Traubenzucker besitzt sogleich nach seiner Lösung die specifische Drehkraft $[\alpha] = 57^0,6$.

Eucalyn, $C_6H_{12}O_6$. $[\alpha] = + 55^0$ ungefähr.

Pinit, $C_6H_{12}O_5$. $[\alpha] = + 58^0,6$. — Er büsst etwas am Rotationsvermögen bei mehrtägigem Kochen seiner Lösung ein, aber nicht bei 10 Minuten dauerndem Erhitzen auf 100^0 mit concentrirter Salzsäure.

Quercit, $C_6H_{12}O_5$. $[\alpha] = + 33^0,5$ ungefähr.

2. Linksdrehende Zuckerarten.

Fruchtzucker, $C_6H_{12}O_6$. $[\alpha] = - 106^0$ bei 14^0. — Mit Erhöhung der Temperatur nimmt das Rotationsvermögen einer Lösung des Fruchtzuckers bedeutend ab, so dass es bei 90^0 nur noch die Hälfte beträgt.

Modificirter Rohrzucker, $C_6H_{12}O_6$. $[\alpha] = - 26^0,6$. — Vergleiche oben Rohrzucker.

Sorbin, $C_6H_{12}O_6$. $[\alpha] = - 46^0,9$. — Das Rotationsvermögen ändert sich nicht beim Aufbewahren oder Erwärmen der Lösung, oder wenn sie mit verdünnten Säuren gekocht wird.

§. 271. Verhalten der Zuckerarten in höherer Temperatur. — Im Allgemeinen kann angegeben werden, dass die Zuckerarten, welche Krystallwasser enthalten, dieses bei der ersten Einwirkung der Wärme verlieren; die Temperatur, bei welcher dieses stattfindet, liegt zwischen weiten Grenzen (Melezitose verliert es theilweise schon bei gewöhnlicher Temperatur, Traubenzucker im Luftstrom zwischen 60^0 und 80^0, Milchzucker erst über 100^0); zuweilen findet dabei Schmelzung Statt oder unter Umständen auch Aenderung einiger Eigenschaften (Traubenzucker besitzt nach dem Entwässern unter Schmelzung beim Auflösen sogleich das Rotationsvermögen der Glucose monorotatoire).

In höherer Temperatur kann ohne Gewichtsverlust Umlagerung der Atome eintreten (Rohrzucker zerlegt sich bei 160^0 in Saccharid und Traubenzucker). Ueber 160^0 verlieren die meisten Zuckerarten Wasser, bräunen sich und liefern sehr ähnliche Producte, die man Caramelan, Caramelen und Caramelin genannt hat (s. §. 297) und in noch höherer Temperatur treten zahlreiche Destillationsproducte auf, z. B. Aldehyd, Aceton, Essigsäure, Furfurol und andere theerartige Substanzen u. s. w.

Rohrzucker, $C_{12}H_{22}O_{11}$. — Er schmilzt bei 160^0 und erstarrt beim Erkalten zu einer amorphen durchscheinenden Masse (Gerstenzucker), die allmälig wieder krystallinische Textur annimmt. Erhält man ihn einige Zeit bei dieser Temperatur, so zerlegt er sich in Traubenzucker und Saccharid:

$$C_{12}H_{22}O_{11} = \underset{\text{Saccharid.}}{C_6H_{10}O_5} + \underset{\text{Traubenzucker.}}{C_6H_{12}O_6}.$$

Bei noch länger andauerndem Erhitzen auf 160^0 entsteht ohne Gewichtsverlust (weil das austretende Wasser einen Theil des Saccharids in Traubenzucker ver-

wandelt) Caramelan $C_{12}H_{18}O_9$, das in grösserer Menge bei 190° sich bildet; wird diese Temperatur sehr lange unterhalten, so entstehen durch weiteren Wasserverlust Caramelen, $C_{36}H_{50}O_{25}$(?), und Caramelin, $C_{96}H_{102}O_{51}$(?). Erhitzt man grössere Mengen Rohrzucker auf 210°, so tritt bald stürmische Reaction ohne Erhöhung der Temperatur ein und sogar nach Entfernung des Feuers kann die Zersetzung fortdauern und den Zucker in braune in Wasser unlösliche Substanzen verwandeln.

Trehalose, $C_{12}H_{22}O_{11} + 2H_2O$. — Sie verliert bei 100° (Mycose bei 130°) das Krystallwasser, schmilzt bei dieser Temperatur in einem Glasrohr, bei 120 bis 140° in einem Tiegel zu einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer dem Gerstenzucker ähnlichen Masse erstarrt, und zersetzt sich über 200° in eine schwarze unlösliche Masse.

Melezitose $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. — Bei 110° verliert sie vollständig das Krystallwasser, schmilzt unter 140°, zersetzt sich unter 200°.

Melitose, $C_{12}H_{24}O_{12} + 2H_2O$. — Sie giebt bei 100° unter theilweiser Schmelzung das Krystallwasser ab, verliert bei 130° noch $1H_2O$, färbt sich dabei aber gelb und verbreitet einen eigenthümlichen Geruch, und zersetzt sich in noch höherer Temperatur.

Milchzucker, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. — Zwischen 110° und 150° verliert er sein Krystallwasser, ohne zu schmelzen und sein Ansehen zu verändern, zwischen 150° bis 165° färbt er sich gelb und bei anhaltendem Erhitzen auf 175° geht er unter Entwickelung eines eigenthümlichen Geruchs und eines Gewichtsverlustes von 13 Proc. der bei 100° getrockneten Substanz grösstentheils in eine ungeschmolzene, braune, in Wasser lösliche Substanz über, Lactocaramel, $C_{12}H_{20}O_{10}$, die auch bei mehrstündigem Erhitzen auf 180° gewonnen wird, dann aber geschmolzen ist. Ueber 200° oder bei sehr langem Erhitzen auf 175° entstehen braune in Wasser unlösliche Substanzen.

Traubenzucker. 1) $C_6H_{12}O_6 + H_2O$. — Im trocknen Luftstrom kann der Traubenzucker bei allmäligem Erhitzen auf 55° bis 80° ohne zu schmelzen sein Krystallwasser verlieren; er schmilzt darauf auch nicht bei 100° und zieht an der Luft keine Feuchtigkeit an. Erhitzt man sogleich auf 86° oder darüber, so entweicht das Krystallwasser unter Schmelzung und es bleibt eine an der Luft zerfliessliche Masse, die allmälig wieder Krystalle, $C_6H_{12}O_6 + H_2O$, absetzt. Ueber 140° entstehen ähnliche Verbindungen wie aus dem Rohrzucker, die dem Caramelan, Caramelen und Caramelin aus letzterem gleichen.

2) $C_6H_{12}O_6$. — Er schmilzt erst bei 146° und zieht dann nach dem Erkalten Wasser aus der Luft an, was vor dem Schmelzen nicht der Fall ist.

Eucalyn, $C_6H_{12}O_6 + H_2O$. — Es verliert bei 100° das Krystallwasser, färbt sich schon bei 110° und wird schwarz und unlöslich bei 200°.

Sorbin, $C_6H_{12}O_6$. — Es verwandelt sich zwischen 150° bis 180° unter Entwickelung von Wasser und sauren Dämpfen in Sorbinsäure.

Inosit, $C_6H_{12}O_6 + 2H_2O$. — Das Krystallwasser entweicht bei 100° und über 210° tritt Schmelzung ohne Zersetzung ein.

Mannit, $C_6H_{14}O_6$. — Derselbe schmilzt bei 160° bis 165° zu einer farblosen, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Masse uud sublimirt bei anhaltendem Schmelzen in geringer Menge; bei 200° geräth er ins Kochen und liefert etwas Mannitan, $C_6H_{12}O_5$, und Wasser, bleibt aber selbst bei 250° grösstentheils unverändert; in noch höherer Temperatur erfolgt Zersetzung unter Aufblähen.

Dulcit, $C_6H_{14}O_6$. — Er schmilzt bei 182°, erstarrt wieder bei 180°, fängt bei 275° an sich ohne Schwärzung zu zersetzen und hinterlässt bei der Destillation Kohle.

Quercit, $C_6H_{12}O_5$. — Auf 210° erhitzt verliert er nichts am Gewicht, bei 235° schmilzt er, stösst Dämpfe aus, die sich zu einem krystallinischen Sublimat verdichten, und verändert sich dabei in geringer Menge zu einer schwarzen Substanz.

Pinit, $C_6H_{12}O_5$. — Er schmilzt über 150° und zersetzt sich erst in weit höherer Temperatur.

§. 272. Verhalten der Zuckerarten gegen Hefe. — Die schon S. 121 erwähnten Versuche Pasteur's über weinige Gährung sind jetzt (Ann. de Chim. et de Phys. 1860. 58, 323) vollständig veröffentlicht.

Bei der weinigen Gährung bilden sich ausser Weingeist und Kohlensäure immer noch Glycerin (etwa 3,5 auf 100 Zucker) und Bernsteinsäure (ungefähr 0,7 auf 100 Zucker); die Menge der Hefe und der in Lösung befindlichen stickstoffhaltigen Stoffe findet sich nach der Gährung vermehrt, und zwar werden von 100 Zucker etwa 1,5 hierzu verwandt. Es folgt daraus, dass von 100 Zucker sich nur etwa 94 nach der bekannten Gleichung in Weingeist und Kohlensäure zerlegen, 6 Th. aber auf andere Weise zersetzt werden. — Bei der Bildung der Bernsteinsäure und des Glycerins tritt noch Kohlensäure auf (denn der Versuch lehrte, dass mehr Kohlensäure erhalten wurde, als bei Umwandlung der 94 Zucker in Weingeist und Kohlensäure gewonnen werden können) und die Zersetzung des Zuckers könnte vielleicht in folgender Weise vor sich gehen:

$$49\,C_6H_{12}O_6 + 30\,H_2O = \underset{\text{Bernsteinsäure.}}{12\,C_4H_6O_4} + \underset{\text{Glycerin.}}{72\,C_3H_8O_3} + 3\,CO_2.$$

Ausser Bernsteinsäure tritt bei der normalen weinigen Gährung keine Säure auf, keine Essigsäure oder Milchsäure; findet man letztere, so hat Milchsäuregährung neben der weinigen Gährung stattgehabt und unter dem Mikroskop kann dann Milchsäureferment neben Hefe entdeckt werden.

Bei der weinigen Gährung tritt auch kein Ammoniak auf, wie früher häufig angegeben wurde, sondern das Ammoniak verschwindet sogar, wenn es sich neben geringen Mengen eiweissartiger Stoffe in der Zuckerlösung befindet. Die eiweissartigen Stoffe werden zwar zuerst zur Bildung der Hefe verwandt und die Gährung verläuft auch rascher, als wenn nur Ammoniumsalze zugegen sind, sie verläuft aber in diesem Falle dennoch vollkommen normal: man kann regelmässige weinige Gährung und Hefebildung hervorrufen, wenn Zuckerlösung mit Ammoniumsalzen, Phosphorsäuresalzen (wie sie sich in der Asche der Hefe finden) und unwägbaren Mengen Hefe vermischt wird.

Die Hefe besteht aus Bläschen, deren Wandung eine elastische Haut und deren Inhalt eine Flüssigkeit oder eine granulöse Masse ist; bei jungen Hefezellen, die besonders geeignet zur Erzeugung der Gährung sind, scheint der Inhalt flüssig, bei den alten, eine träge Gährung veranlassenden Zellen ist der Inhalt fester und granulös geworden. Die Hefebläschen pflanzen sich nur fort durch Knospenbildung, nie dadurch, dass sie platzen und ihren Inhalt in der Flüssigkeit vertheilen,

Es soll auch nicht zwei Arten Hefe — Unterhefe und Oberhefe — geben, von welchen angenommen wird, dass erstere sich durch Platzen der Bläschen, letztere sich durch Knospenbildung fortpflanzt; sondern nach Pasteur besteht die Unterhefe aus den alten Zellen mit granulösem Inhalt, die eine langsamere Gährung bewirken, die Oberhefe aus den jungen, lebenskräftigen Zellen.

So wie die Hefezellen in eine Zuckerlösung kommen, treten sie an diese wie an reines Wasser ihre löslichen Eiweissstoffe und Mineralsubstanzen ab, in der Lösung befinden sich also alle zur Gährung erforderlichen Stoffe und die Gährung beginnt. (Ein wässriger Auszug der Hefe ist das geeignetste Material zur Bildung der Hefezellen.) Die Gährung geht nun in einer reinen Zuckerlösung ebenso, wie in einer mit eiweissartigen Stoffen versetzten Lösung vor sich, in beiden Fällen erhält man mehr Hefe wieder, als zugesetzt wurde. Dieses widerspricht einer allgemein verbreiteten Ansicht, nach welcher in reiner Zuckerlösung die Hefe verbraucht wird und man nur dann mehr Hefe wiedergewinnt, wenn eiweissartige Stoffe zugegen sind. Die Sache verhält sich jedoch so: in der reinen Zuckerlösung wird die Hefe aller ihrer löslichen eiweissartigen Stoffe beraubt, die neue Zellen bilden und unlöslich werden, daher in einer reinen Zuckerlösung keine Gährung mehr hervorbringen können. Enthielt dagegen die Zuckerlösung Eiweissstoffe, so werden diese zur Bildung der neuen Hefezellen benutzt, welche letztere daher noch lösliche Eiweissstoffe enthalten und daher wieder Gährung in einer reinen Zuckerlösung veranlassen können. Der Verlust der Hefe an Stickstoff bei der Gährung, welchen man so oft behauptet hat, ist nur scheinbar, weil 1) das Gewicht der Hefe durch Hinzutreten stickstofffreier Bestandtheile des Zuckers sich vergrössert hat und 2) stickstoffhaltige Bestandtheile in Lösung gehen; wägt man nach beendigter Gährung die gebildete Hefe und die in Lösung befindlichen eiweissartigen Stoffe, so ist die Summe beider Zahlen immer grösser, als das Gewicht der angewandten Hefe. In der Hefe findet man nach der Gährung immer mehr Cellulose, als vorher, und wenn sich die Hefe in einer mit Ammoniumsalzen und Hefeasche vermischten Lösung gebildet hat, kann die Cellulose nur aus dem Zucker, die Eiweisssubstanz nur durch Vereinigung des Ammoniums mit Zucker entstanden sein. Ein Theil des Zuckers findet sich in der Hefe auch als Fett (2 Proc. der Hefe) wieder.

Wird Hefe im Verhältniss zum Zucker in grossem Ueberschuss angewandt, so wird zuerst der Zucker in Kohlensäure, Weingeist u. s. w. zerlegt, dann wächst aber die Hefe fort und nimmt aus ihrer eigenen Substanz die zum Wachsthum nöthigen Stoffe, dabei wieder Alkohol und Kohlensäure liefernd. Man muss aber schon einen grossen Ueberschuss an Hefe nehmen, wenn sie nach Zersetzung des Zuckers auf ihre eigene Substanz einwirken soll: bei Anwendung von 8 Th. trockner und 40 Th. feuchter Hefe auf 100 Zucker erhält man noch keinen Ueberschuss an Kohlensäure, selbst bei gleichviel feuchter Hefe und Zucker ist die Kohlensäure noch nicht vermehrt; aber bei 0,424 Gr. Zucker und 10 Gr. trockner Hefe erhielt Pasteur 300 Cc. Kohlen-

säure (statt 110 Cc.) und 0,6 Gr. absoluten Alkohol. Wahrscheinlich bilden sich bei Anwendung sehr geringer Mengen Zucker viele Knospen an den Mutterzellen, die, da sie keinen Zucker mehr zur vollständigen Entwickelung vorfinden, jetzt aus den Mutterzellen ihre Nahrung nehmen. So erklärt sich auch, dass Hefe mit reinem Wasser übergossen etwas Kohlensäure entwickelt und etwas Alkohol bildet.

Rohrzucker. — Eine Rohrzuckerlösung geräth erst auf Zusatz einer grösseren Menge Hefe in Gährung; unterbricht man dieselbe durch Zusatz von Weingeist, so findet man den Rohrzucker in modificirten Rohrzucker verwandelt, die erste Einwirkung der Hefe besteht also in Ueberführung des Rohrzuckers in diesen. Der *modificirte Rohrzucker* (Sucre interverti) wird durch Hefe in weinige Gährung versetzt; während der ersten Periode (der Hälfte der Gährungsdauer) ändert sich das optische Verhalten der Flüssigkeit nicht, die Hefe wirkt also auf einen optisch unwirksamen Zucker ein, vielleicht eine Verbindung von 2 Mol. Traubenzucker ($C_6H_{12}O_6 + H_2O$; $[\alpha] = + 57^0$) und 1 Mol. flüssigen Zucker ($C_6H_{12}O_6 + H_2O$; $[\alpha] = - 96^0$). Der in der zweiten Hälfte der Gährung sich zersetzende Zucker kann betrachtet werden als eine Verbindung von 2 Mol. des flüssigen Zuckers mit 1 Mol. Traubenzucker, die für die Formel $C_6H_{12}O_6$ die specifische Drehkraft $[\alpha] = - 53^0,3$ besitzen würde.

Nach *Berthelot* (Centralbl. 1860, 606) verwandelt ein wässriger Hefeauszug den Rohrzucker in Sucre interverti, ohne dass Weingeist und Kohlensäure gebildet werden. Alkohol fällt aus dem wässrigen Hefeauszuge stickstoffhaltige weisse Flocken (Ferment glycosique), von welchen 1 Th. 50 bis 100 Th. Zucker in Sucre interverti überführen kann.

Trehalose und *Melezitose* werden durch Hefe schwierig in Gährung versetzt, leicht nach der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure.

Melitose. — Mit Hefe vermischt liefert sie nur halb so viel Kohlensäure und Alkohol, wie ein gleiches Gewicht Traubenzucker, und ebenso verhält sie sich nach der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure. In der gegohrnen Flüssigkeit ist das *Eucalyn* enthalten, das auch nach der Behandlung mit Schwefelsäure nicht gährungsfähig ist.

Milchzucker. — Unter den Bedingungen, unter welchen Traubenzucker in weinige Gährung geräth, wird der Milchzucker von Hefe nicht verändert. Hat er durch Behandlung mit Schwefelsäure das Maximum des Rotationsvermögens erreicht ($^{13}/_{10}$ des ursprünglichen Rotationsvermögens), so werden durch Hefe 37 Proc. Alkohol vom angewandten Milchzucker daraus gebildet und in der gegohrnen Flüssigkeit bleibt eine rechtsdrehende, nicht mehr gährungsfähige Substanz, welche aber kein Milchzucker ist. — Die krystallisirte *Lactose* ist gährungsfähig und unterbricht man die Gährung, so entspricht das Rotationsvermögen der Flüssigkeit genau der Menge noch unzersetzter Lactose.

Traubenzucker. — Er wird durch Hefe leicht in Gährung versetzt.

Fruchtzucker wird durch Hefe direct in Gährung versetzt.

Eucalyn, Sorbin, Inosit, Quercitrinzucker, Mannit, Dulcit, Quercit und *Pinit* sind weder unmittelbar, noch nach der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure gährungsfähig.

§. 273. *Verhalten der Zuckerarten gegen verdünnte Schwefelsäure.* — Um die Reaction der verdünnten Schwefelsäure zu studiren, kocht man die Zuckerart mehrere Stunden mit Wasser, dem ungefähr 2 Proc. concentrirter Schwefelsäure zugesetzt sind, stumpft die Schwefelsäure mit Kreide ab und verdunstet das Filtrat im Wasserbade.

Sehr viele Zuckerarten erleiden dabei Veränderung, in mehreren Fällen entsteht Traubenzucker.

Rohrzucker. — Er wird in modificirten Zucker (Sucre interverti) verwandelt, dessen Verhalten gegen polarisirtes Licht und Hefe schon §. 270 und 272 beschrieben ist. Aus dem zum Syrup verdunsteten modificirten Zucker krystallisirt gewöhnlicher Traubenzucker und bei Behandlung seiner Lösung mit Kalkhydrat bildet sich eine unlösliche basische Kalkverbindung eines linksdrehenden syrupartigen Fruchtzuckers, während ein Kalksalz des Traubenzuckers in Lösung bleibt.

Trehalose und Melezitose scheinen durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure in Traubenzucker verwandelt zu werden.

Melitose wird durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure in einen nicht krystallisirbaren Syrup verwandelt, der die Polarisationsebene weniger nach rechts ablenkt als die Melitose und kalische Kupferlösung reducirt, welches vor Behandlung mit Schwefelsäure nicht geschieht.

Milchzucker geht beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Lactose über.

Traubenzucker bleibt unverändert.

Fruchtzucker scheint nicht verändert zu werden.

Auf die übrigen Zuckerarten ist verdünnte Schwefelsäure in der Siedhitze ohne Einwirkung.

§. 274. Verhalten der Zuckerarten gegen Salpetersäure. — Die concentrirteste Salpetersäure oder eine Mischung derselben mit concentrirter Schwefelsäure verwandeln viele Zuckerarten in Salpetersäureverbindungen. Man hat Salpetersäureverbindungen aus dem Rohrzucker, Milchzucker, Inosit, Mannit, Quercit und Phycit dargestellt. Beim anhaltenden Kochen mit verdünnter Salpetersäure bildet sich Oxalsäure, bei der ersten Einwirkung der Salpetersäure Schleimsäure — Melitose, Milchzucker, Lactose, Dulcit —, oder Zuckersäure — Rohrzucker und Mannit —. Schleimsäure und Zuckersäure verwandeln sich bei weiterer Einwirkung der Salpetersäure in Weinsäure, die man daher ebenfalls unter den Oxydationsproducten der Zucker antrifft; unter denen des Dulcits ist Traubensäure nachgewiesen.

Die Einwirkung der Salpetersäure auf den Milchzucker ist ausführlicher untersucht. Nach Dubrunfaut (Compt. rend. 42, 231) nimmt zuerst das Rotationsvermögen wie bei Behandlung desselben mit verdünnter Schwefelsäure um $^{13}/_{10}$ zu, wird darauf gleich 0 und in dieser Periode bildet sich die Schleimsäure; die Flüssigkeit wird bei fortdauernder Einwirkung der Salpetersäure wieder rechtsdrehend, erlangt $^{1}/_{4}$ des Rotationsvermögens des ursprünglichen Milchzuckers, wird zuletzt wieder 0^{0} und bei diesem zweiten Abnehmen des Rotationsvermögens tritt die Oxalsäure auf.

Nach Liebig (Ann. 113, 1) bilden sich bei Behandlung des Milchzuckers mit Salpetersäure Schleimsäure, Zuckersäure, Weinsäure und Oxalsäure. 1 Th. Milchzucker mit $2^{1}/_{2}$ Th. Salpetersäure von 1,32 spec. Gew. und eben so viel Wasser gelinde erwärmt, löst sich, dann findet heftige Entwickelung von Kohlensäure und Zersetzungsproducten der Salpetersäure Statt und bei fortgesetztem Erwärmen scheidet sich Schleimsäure ab. Die filtrirte und mit $^{1}/_{4}$ der schon verbrauchten Salpetersäure weiter erhitzte Flüssigkeit liefert noch mehr Schleimsäure, doch erhält man nie über 33 Proc. des Milchzuckers. Die Mutterlauge

ist gelblich gefärbt, wird beim Abdampfen unter Entwickelung von Kohlensäure und wenig Stickoxyd immer dunkler, was aber durch Zusatz geringer Mengen Salpetersäure verhindert wird; die mit Salpetersäure entfärbte Flüssigkeit wird auch durch Zusatz von Kali dunkel gefärbt und verliert diese Eigenschaft erst nach 18- bis 24stündigem Sieden unter fortwährendem Zusatz kleiner Mengen Salpetersäure; bei diesem Zeitpunkte enthält die Flüssigkeit viel Weinsäure und wenn sie zur Hälfte mit Kali neutralisirt wird, setzt sie beim Stehen Krystalle von Weinstein und saurem zuckersaurem Kalium ab. Zuckersäure ist in grösster Menge in der Flüssigkeit nach Abscheidung der Schleimsäure, sie nimmt in dem Maasse ab, als die Weinsäure zunimmt. — Heintz (Centralbl. 1860, 721) fand, dass Weinsäure ein Oxydationsproduct von Schleimsäure und Zuckersäure mit Salpetersäure ist. Die Lactose soll zwei Mal so viel Schleimsäure als ein gleiches Gewicht Milchzucker liefern.

§. 275. Verhalten der Zuckerarten gegen Alkalien und alkalische Erden. — Ein Theil der Zuckerarten wird bei 100⁰ von den Alkalien nicht verändert. Dieses sind die dem Rohrzucker sich anschliessenden: Rohrzucker, Trehalose, Melezitose, Melitose; ferner Inosit, Mannit, Dulcit, Quercit und Pinit. Die übrigen färben sich bei gleicher Behandlung und aus dem Traubenzucker ist durch Behandlung mit Alkalien eine eigenthümliche Säure, die Glucinsäure, dargestellt. — Die Zuckerarten gehen auch Verbindungen mit den Alkalien und alkalischen Erden ein; die mit den Alkalien werden durch Vermischen der weingeistigen Lösungen des Zuckers und des Alkalis als Niederschläge gewonnen, die mit den alkalischen Erden durch Auflösung derselben in der Zuckerlösung, Fällen mit Weingeist, oder wenn der Zucker durch Alkalien bei 100⁰ nicht zersetzt wird, durch Erhitzen der Lösung. Die Säuren, selbst die Kohlensäure der Luft, zersetzen diese Verbindungen wieder.

Zucker und ausserdem Gummi, Dextrin, Cellulose und Stärkemehl liefern bei mehrtägigem Erhitzen mit wässrigem Ammoniak auf 150⁰ feste, braune, gummiartige Massen, die leicht durch Knochenkohle zu entfärben sind, zerfliessen, bitter schmecken, durch Gerbsäure gefällt werden und beim Erhitzen nach gebratenem Fleisch riechen. Sie entwickeln mit Kalilauge oder Kalkhydrat kein Ammoniak, aber reichlich beim Schmelzen mit Kalihydrat, $2\frac{1}{2}$ bis 3 Proc. N entsprechend; Dextrin hatte nach 7 Tagen 11,5 Proc. N aufgenommen (Schützenberger, Krit. Zeitschrift 4, 65).

§. 276. Verhalten der Zuckerarten gegen alkalische Kupferlösung. — Eine alkalische Kupferlösung — die man durch Vermischen einer Kupfervitriollösung mit weinsaurem Kalium und Natronlauge erhält — wird von einigen Zuckerarten schon in der Kälte oder beim Erwärmen unter Abscheidung von Kupferoxydul zersetzt, während andere anhaltend mit ihr gekocht werden können, ohne eine Aenderung zu bewirken. — Rohrzucker, Trehalose, Melezitose und Melitose scheiden aus der kalischen Kupferlösung auch bei der Siedhitze kein Kupferoxydul ab, erlangen aber diese Eigenschaft durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure; Inosit, Mannit, Dulcit, Quercit und Pinit wirken auf die Kupferlösung auch nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure nicht reducirend. Die übrigen Zuckerarten — Milchzucker, Lactose, Traubenzucker, Fruchtzucker, modificirter Rohrzucker, Eucalyn, Sorbin und Quercitrinzucker — wirken reducirend.

Die Mengen des Kupferoxyduls, welche von gleichen Gewichtsmengen dieser Zuckerarten aus einer kalischen Lösung abgeschieden werden, sind verschieden, worauf bei der quantitativen Bestimmung des Zuckers mittelst einer titrirten Kupferlösung zu achten ist. — Von Boedeker und Struckmann (Ann. 100, 264) sind zwei Säuren beschrieben, welche sich aus dem Milchzucker beim Behandeln mit kalischer Kupferlösung bilden; sie stellen syrupdicke, gelbe hygroskopische Flüssigkeiten dar und sind Gallactinsäure ($C_{14}H_{10}O_9$, 4basisch?) und Pectolactinsäure ($C_{16}H_{16}O_{12}$, 4basisch?) genannt.

§. 277. Verbindungen der Zuckerarten mit Säuren; zusammengesetzte Aether. — Einzelne dieser Verbindungen wurden schon früher beobachtet, z. B. die Mannitschwefelsäure von Favre und von Knop und Schnedermann 1844, ausführlicher sind sie jedoch erst in neuerer Zeit namentlich von Berthelot (Ann. de Ch. et de Phys. [3.] 47, 297. Chim. org. fondée sur la synthèse T. II.) untersucht. — Für ihre Darstellung und Reinigung können im Allgemeinen die folgenden Methoden angegeben werden: Man erhitzt den Zucker mit der Säure — wenn diese nicht Schwefelsäure ist — einige Tage in zugeschmolzenen Röhren auf 100° bis 250°, wie es der gerade darzustellende Aether erfordert, bringt den Inhalt dann mit einer concentrirten Sodalösung zusammen (oder erwärmt ihn mit Kalkhydrat), schüttelt nach erfolgter Neutralisation der freien Säure mit Aether, digerirt die abgegossene ätherische Lösung mit Thierkohle, verdunstet im Wasserbade und trocknet den zurückbleibenden zusammengesetzten Aether in der Wärme. — Der Zucker wird mit concentrirter Schwefelsäure und der anderen Säure längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und zur Reinigung ähnlich wie vorhin beschrieben ist verfahren.

Die zusammengesetzten Aether der Zuckerarten sind neutral oder sie sind sauer, wenn die Säure zu den mehrbasischen gehört. Ein und derselbe Zucker kann mehrere nicht sauer reagirende Verbindungen mit derselben Säure eingehen, welches ja eine charakteristische Eigenschaft der mehrsäurigen Alkohole ist (vergl. z. B. Glycerin); so liefert der Mannit zusammengesetzte Aether mit 2 oder 4 At. Butyryl (Radical der Buttersäure), mit 2 oder 6 At. Stearyl (Radical der Stearinsäure). — Von den sauren Aethern lassen sich besonders leicht die der Weinsäure darstellen (Berthelot, Ann. de Ch. et de Phys. [3.] 54, 74): Die Zuckerart wird 1 oder 2 Tage mit der Weinsäure auf 120° erhitzt, die erkaltete Masse mit wenig Wasser und Kreide zusammengerieben, die Lösung durch Filtration von der überschüssigen Kreide und dem weinsauren Calcium getrennt, mit dem doppelten Volum Weingeist vermischt und der Niederschlag — das Calciumsalz des sauren Aethers — auf dem Filter mit verdünntem Weingeist gewaschen; der Niederschlag wird noch zwei Mal in Wasser gelöst und mit Weingeist gewaschen und zuletzt im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. — Der saure Aether wird aus dem Calciumsalz mit Oxalsäure abgeschieden, zerlegt sich aber beim Kochen seiner Lösung in Weinsäure und die Zuckerart.

Die zusammengesetzten Aether zerlegen sich wieder unter Aufnahme von Wasser in die Säure und den Zucker: wenn sie auf 100° mit Alkalien oder alkalischen Erden erwärmt, wenn sie mit Wasser gekocht oder in verschlossenen Gefässen über 100° erhitzt, wenn sie mit Alkohol und Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 100° zusammengebracht werden, in welchem letzteren Falle ein zusammengesetzter Aethyläther der Säure entsteht, deren Radical in der Zucker-

verbindung vorkam. — Sehr bemerkenswerth ist, dass bei diesen Zersetzungen in der Regel nicht wieder der Zucker zum Vorschein kommt, der zur Synthese des zusammengesetzten Aethers benutzt wurde, sondern ein aus demselben durch Wasserabgabe entstehender Körper: Es wird z. B. aus den zusammengesetzten Aethern des Mannits, $C_6 H_{14} O_6$, das Mannitan, $C_6 H_{12} O_5$, erhalten.

§. 278. Erkennung und quantitative Bestimmung der Zuckerarten. — Für viele Zuckerarten haben wir noch keine empfindliche Reactionen und zu ihrer Nachweisung kann also die Darstellung in Substanz nicht umgangen werden; es sind dieses aber auch die seltener vorkommenden Zuckerarten und wohl nicht häufig wird der Fall eintreten, dass auf sie geprüft werden muss. Die am weitesten verbreiteten Zuckerarten — Rohrzucker, Milchzucker, Traubenzucker und Fruchtzucker — lassen sich, wenn sie auch nur in kleiner Menge vorhanden sind, mit Sicherheit nachweisen und quantitativ bestimmen.

Der Rohrzucker kommt nur im Pflanzenreich vor. Die zu prüfenden Pflanzentheile kocht man mit Weingeist aus und verdunstet das weingeistige Filtrat im Vacuum über gebranntem Kalk; es scheiden sich dann nach einigen Tagen Krystalle des Rohrzuckers aus, deren Lösung von Alkalien nicht gebräunt wird, die kalische Kupferlösung nicht reducirt, das §. 270 angeführte Rotationsvermögen besitzt, mit Salpetersäure keine Schleimsäure bildet, beim Erwärmen mit Salzsäure auf 60° bis 70° in linksdrehenden modificirten Zucker übergeht, der gegen Alkalien und kalische Zuckerlösung das Verhalten des Traubenzuckers zeigt.

Der Milchzucker, mit Sicherheit nur in der Milch nachgewiesen, scheidet sich beim Abdampfen der Milch, die vorher durch Erwärmen mit etwas Säure vom Casein befreit ist, in Krystallen aus. Seine Lösung wird von Alkalien gebräunt, reducirt kalische Kupferlösung, besitzt das §. 270 angeführte Rotationsvermögen, liefert mit Salpetersäure Schleimsäure und wird von Hefe nicht in Gährung versetzt.

Der Traubenzucker bräunt sich beim Erwärmen mit Alkalien, reducirt kalische Kupferlösung, besitzt das §. 270 angeführte Rotationsvermögen, wird von Hefe in weinige Gährung versetzt und liefert bei Behandlung mit Salpetersäure keine Schleimsäure.

Der Fruchtzucker zeigt ähnliche Reactionen, wie der Traubenzucker, nur lässt er sich nicht wie dieser in fester krystallinischer Form erhalten und dreht die Polarisationsebene nach links, während Traubenzucker sie nach rechts ablenkt.

Um Verunreinigungen des Rohrzuckers mit Traubenzucker oder Fruchtzucker zu erkennen, erwärmt man die Lösung mit Kali oder kalischer Kupferlösung, wodurch braune Färbung oder Abscheidung von Kupferoxydul bewirkt wird, wenn diese Zuckerarten zugegen sind.

Es handelt sich häufig darum, sehr geringe Mengen Traubenzucker in thierischen Flüssigkeiten, z. B. Harn nachzuweisen. Der zuckerhaltige Harn reducirt die kalische Kupferlösung beim Erwärmen, enthält er aber weniger als ¼ Proc. Zucker, so liefert diese Reaction kein sicheres Resultat mehr (Schiff, Ann. 112, 368). — Nach Böttger (Centralbl. 1857, 704) vermischt man den Harn mit dem gleichen Volum Sodalösung (1 Th. krystallisirter Soda auf 3 Th. Wasser), setzt eine Messerspitze basisch salpetersaures Wismuth hinzu und erhitzt zum Sieden; wird das Wismuthsalz grau oder schwarz, so ist Zucker zugegen. Enthält der Harn auch Eiweiss, so muss dieses vorher durch Kochen aus dem Harn abgeschieden werden, die übrigen Harnbestandtheile sind ohne Einfluss. — Nach Brücke (Centralbl. 1858, 513) ist nach der folgenden Methode sogar im

normalen Harn noch Zucker nachzuweisen: Etwa 200 Cc. Harn vermischt man mit so viel starkem Weingeist (1080 Cc. Weingeist von 95 Proc.), dass in der Flüssigkeit ungefähr $^4/_5$ absoluten Alkohols enthalten sind, filtrirt den Niederschlag nach einiger Zeit ab und setzt zum Filtrat tropfenweise so viel weingeistige Kalilösung unter stetem Umrühren, dass ein Tropfen geröthetes Lackmuspapier deutlich bläut; man lässt es darauf in einem gut bedeckten Gefäss 24 Stunden an einem kalten Orte stehen, giesst die Flüssigkeit vorsichtig ab und stürzt das Becherglas auf Filtrirpapier um, damit dasselbe den Rest rasch aufsaugt. Den Boden und die Wände des Glases findet man mit einem krystallinischen Ueberzuge bedeckt, der dem Glase das Aussehen überfrorener Fensterscheiben ertheilt, wenn er viel Zuckerkali enthält; man löst ihn in wenig destillirtem Wasser und prüft mit Kali und mit einer kalischen Kupferlösung.

Zur quantitativen Bestimmung des Zuckers sind vorzüglich drei Methoden in Anwendung: Die Bestimmung durch Gährung, durch kalische Kupferlösung und durch das Rotationsvermögen der Zuckerlösung. In einigen Fällen kann auch der Zucker in Substanz dargestellt und gewogen werden, z. B. bei Bestimmung des Rohrzuckergehalts in Runkelrüben: Von diesen wird eine gewogene Menge in Scheiben geschnitten, über Schwefelsäure getrocknet, gepulvert, mit starkem Weingeist ausgekocht, der weingeistige Auszug im Vacuum über gebranntem Kalk verdunstet und der nach einigen Tagen aus dem wasserfrei gewordenen Weingeist abgeschiedene Rohrzucker gesammelt, getrocknet und gewogen.

Bestimmung des Zuckers durch Gährung. — Man benutzt dazu den in nebenstehender Fig. 49 gezeichneten Apparat: *a* ist ein leichtes, etwa 100 Cc. fassendes Digerirfläschchen, welches mit einem doppelt durchbohrten Kork versehen ist, durch dessen eines Loch ein Glasrohr *b* luftdicht bis auf den Boden des Fläschchens und durch dessen anderes Loch luftdicht ein zwei Mal rechtwinklig gebogenes Glasrohr *c* gesteckt ist; dieses zweite Rohr *c* wird mit einem U-förmigen Glasrohr *d* verbunden, in welchem sich mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtete Bimsteinstückchen befinden, und endlich ist noch an letzteres mit Kautschuck *e* ein zweites U-förmiges Chlorcalciumrohr angebracht, das während des Versuchs das Wasser der Atmosphäre abhalten soll. — Man bringt in *a* 30 bis 40 Cc. der Zuckerlösung, setzt etwas frische Hefe hinzu, fügt den Kork und das Rohr *d* an und wägt den ganzen Apparat. Es wird dann das Rohr *b* mit etwas Baumwachs verschlossen, das Chlorcalciumrohr *f* angefügt und die ganze Vorrichtung 24 bis 48 Stunden an einem 25° bis 30° warmen Orte stehen gelassen, bis die Gährung vollendet ist (bis in Intervallen von 12 Stunden vorgenommene Wägungen keine Differenzen geben). Das Chlorcalciumrohr *f* wird mit dem wieder geöffneten Rohr *b* verbunden, durch den ganzen Apparat bei *e* Luft gesogen zur Entfernung der Kohlensäure und endlich wieder gewogen. — Der Gewichtsverlust des Apparats zeigt die Menge der aus dem Zucker entstandenen Kohlensäure an und da 88 Th. Kohlensäure 171 Th. Rohrzucker ($C_{12}H_{22}O_{11}$) oder 44 Th. Kohlensäure 99 Th. Traubenzucker ($C_6H_{12}O_6 + H_2O$) entsprechen, so lässt sich hieraus der Gehalt der

(Fig. 49.)

Flüssigkeit an einer dieser Zuckerarten berechnen. — Diese Methode kann keine ganz genauen Resultate liefern, da die zu Grunde gelegte Zersetzungsgleichung (§. 63) nach Pasteur's Versuchen nicht ganz richtig ist. Sie sind aber noch brauchbar, wenn kein zu grosser Ueberschuss an Hefe genommen wird (§. 63). Wenn ferner in einem Apparat, den man genau so wie den oben beschriebenen einrichtet, nur die Zuckerlösung weglässt, bestimmt wird, wie viel Kohlensäure von einer gewogenen Menge Hefe für sich unter denselben Verhältnissen, wie man sie bei der Gährung einhält, geliefert wird; zum Gährungsversuch mit dem Zucker muss dann natürlich auch eine gewogene Menge Hefe angewandt und die von dieser gelieferte Kohlensäure in Abzug gebracht werden. Endlich ist das Chlorcalciumrohr *f* zur Erzielung übereinstimmender Resultate nicht zu entbehren (Wicke, Ann. 96, 100).

Bestimmung des Zuckers durch kalische Kupferlösung. — Zur Darstellung einer kalischen Kupferlösung von bekanntem Gehalt, die beim Kochen für sich kein Kupferoxydul abscheidet, sind mehrere Vorschriften gegeben: Fehling (Ann. 72, 106) löst 40 Gr. krystallisirten Kupfervitriols in 160 Gr. Wasser und setzt diese Lösung nach und nach zu einer anderen, die aus 160 Gr. neutralem weinsaurem Kalium (oder Seignettesalz), aufgelöst in wenig Wasser, und 600 bis 700 Gr. Natronlauge von 1,12 spec. Gew. bereitet ist: das Ganze wird auf 1154,4 Cc. bei 15⁰ verdünnt. 10 Cc. dieser Lösung werden vollständig reducirt von einer Zuckerlösung, die 0,05 Gr. Traubenzucker ($\text{Є}_6 H_{12} \Theta_6$) enthält; sie hält sich vor Kohlensäure geschützt Jahre lang, sollte sie jedoch durch Aufnahme von Kohlensäure schon beim Kochen für sich Kupferoxydul abscheiden, so vermischt man sie vor Ausführung der Zuckerbestimmung noch mit verdünnter Natronlauge (Fehling, Ann. 106, 75). — Städeler und Krause (Centralbl. 1854, 936) lösen 10 Gr. reines Kupfer in 50 Cc. concentrirter Salzsäure unter Zusatz von wenig Salpetersäure, neutralisiren vorsichtig die überschüssige Säure und verdünnen nach dem Erkalten auf 1000 Cc., ferner halten sie eine Weinsäurelösung, die in 40 Cc. 15 Gr. Weinsäure enthält, und eine Kalilösung, die in 1000 Cc. 150 Gr. käufliches Kalihydrat (das aber nicht mehr als 10 Proc. Wasser beim Schmelzen verlieren darf) enthält, vorräthig. Vor jedem Versuch werden 10 Cc. Kupferlösung, 2 Cc. Weinsäurelösung und 10 Cc. Kalilösung gemischt; sollte sich nach dem Verdünnen mit dem gleichen Volum Wasser beim Kochen Kupferoxydul ausscheiden, so muss noch mehr Weinsäure zugefügt werden. — Schiff (Ann. 112, 368) vermischt heisse Lösungen von Seignettesalz und Kupfervitriol, trocknet den Niederschlag nach dem Auswaschen bei 100⁰ und löst vor jedem Versuch x Gr. des Niederschlags in $34\frac{1}{7}\,x$ Cc. Natronlauge von 1,006 spec. Gew.

Zur Ausführung der Zuckerbestimmungen bringt man z. B. 10 Cc. der Fehling'schen Kupferlösung nach dem Verdünnen mit etwa dem vierfachen Volum Wasser in einer Porzellanschale zum Kochen und tropft aus einer Bürette so lange von der verdünnten Traubenzuckerlösung hinzu, bis die blaue Färbung vollständig verschwunden, d. h. alles Kupfer als Oxydul gefällt ist; in der verbrauchten Zuckerlösung waren dann 0,05 Gr. Traubenzucker ($\text{Є}_6 H_{12} \Theta_6$) enthalten. — Da der Rohrzucker die Kupferlösung nicht reducirt, muss er vorher durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in modificirten Zucker übergeführt werden, der gleichen Reductionswerth wie der Traubenzucker besitzt (1 Aeq. Zucker reducirt dann auch 10 Aeq. Kupfersalz). — Milchzucker reducirt weniger Kupfersalz, nach Städeler und Krause und nach Schiff nur 7 Aeq., nach Boedeker und Fehling nahezu 8 Aeq.; wird er jedoch vorher durch Kochen mit Schwefelsäure in Lactose übergeführt, so reducirt er dieselbe Menge Kupfersalz (10 Aeq.) wie der Traubenzucker. — Sollen andere Zuckerarten mit der Kupferlösung quantitativ bestimmt werden, so muss man zuerst mit einer Probe des rein dargestellten Zuckers feststellen, wie viel Kupferlösung er reducirt. Wenn Harn, Fruchtsäfte u. s. w. noch andere Stoffe enthalten, die ebenfalls reducirend auf die Kupferlösung wirken, so können diese meistens durch Zusatz von etwas Bleiessig entfernt werden; zur Prüfung der Milch auf Milchzucker erhitzt man 20 Gr. in einer Porzellanschale, coagulirt das Casein durch Zusatz einiger Tropfen Es-

sigsäure, verdünnt das mit Kali schwach übersättigte Filtrat auf 500 Cc. und tropft von dieser Flüssigkeit zur siedenden Kupferlösung. (Ueber Bestimmung des Zuckers mit einer kalischen Kaliumeisencyanidlösung vergl. Gentele, Centralbl. 1859, 504 und Stammer, Centralbl. 1860, 870.)

Bestimmung des Zuckers mit dem Polarisationsapparat. — Nimmt man zuerst den einfachsten Fall, dass eine Lösung nur eine Zuckerart, z. B. Rohrzucker und weiter keine optisch wirksame Substanz enthält, so wird eine Lösung von dem Volum v von bekanntem Gehalt (ε Gewichtsth. Zucker enthaltend) dargestellt und mit dieser das Rohr (200 Mm. Länge) des Polarisationsapparats gefüllt; die an der Uebergangsfarbe beobachtete Ablenkung mag α sein. — Werden nun andere Zuckerlösungen, deren Volum (v) dasselbe, deren Zuckergehalt (ε) aber verschieden ist, untersucht, so beobachtet man an diesen die Ablenkung α', α'', α''' u. s. w. Das Gewicht des Zuckers in dem Volum v ist dann gleich den Producten $\varepsilon . \frac{\alpha'}{\alpha}$, $\varepsilon . \frac{\alpha''}{\alpha}$, $\varepsilon . \frac{\alpha'''}{\alpha}$ u. s. w.

Beispiel. Man habe die Ablenkung einer Rohrzuckerlösung, die 5 Gr. (ε) in 20 Cc. (v) enthält, zu 36°,9 beobachtet, so ist also $\alpha = + 36^0{,}9$. — An einer anderen Rohrzuckerlösung beobachtet man $\alpha' = + 12^0{,}3$, so enthält diese in 20 Cc. $= \varepsilon . \frac{\alpha'}{\alpha} = 5 . \frac{12{,}3}{36{,}9} = 1{,}66$ Gr. Zucker.

Enthält die Zuckerlösung aber ausser Rohrzucker noch Traubenzucker, der ebenfalls die Polarisationsebene nach rechts ablenkt, so ist die beobachtete Ablenkung α' die Summe der Ablenkungen, bewirkt durch x Gewichtsth. Rohrzucker und y Gewichtsth. Traubenzucker. Man vermischt darauf die Lösung mit $^1/_{10}$ Vol. Salzsäure und erwärmt 10 Minuten auf 60° bis 70°, wodurch der Rohrzucker in linksdrehenden modificirten Zucker übergeführt wird. Es wird darauf zum zweiten Male das Rotationsvermögen geprüft und die jetzt beobachtete Ablenkung α'' ist bewirkt durch die Ablenkung von y Gewichtsth. rechtsdrehendem Traubenzucker und dem aus dem Rohrzucker entstandenen linksdrehenden modificirten Zucker. Wegen der Verdünnung der Flüssigkeit mit Salzsäure ist aber für α'' jetzt der Werth $^{10}/_9\, \alpha''$ einzusetzen. Nimmt man nun an, dass aus x Gewichtsth. rechtsdrehendem Rohrzucker rx Gewichtsth. linksdrehender modificirter Zucker entstehen, so gelangt man zu den beiden Gleichungen:

$$x + y = \alpha',$$
$$y - rx = {}^{10}/_9\, \alpha''.$$

Der Coefficient r ist bei Anwendung von Salzsäure und der Temperatur 22° (bei welcher die zweite Beobachtung der Ablenkung angestellt werden muss) — 0,38 und mithin sind alle Werthe gegeben, um die beiden Unbekannten x und y zu bestimmen.

Sehr gefärbte Zuckerlösungen eignen sich nicht zur Untersuchung mit dem Polarisationsapparat; es gelingt aber häufig sie durch Fällung mit Bleiessig oder Filtration durch Thierkohle zu entfärben. (Ueber Benutzung des Polarisationsapparats zur Saccharimetrie vergl. Pohl, Centralbl. 1857, 1 und 34.)

§. 279. Rohrzucker, $\text{Є}_{12}H_{22}\text{Θ}_{11}$. — Der Rohrzucker war schon den Alten bekannt, wurde aber vorzugsweise nur als Arzneimittel gebraucht. Erst nach der Entdeckung Amerikas wurde er durch Anpflanzung des Zuckerrohrs allgemeiner verbreitet. Das Vorkommen des Zuckers in den Rüben bemerkte 1747 Marggraf, und 1796 versuchte Achard zuerst in Schlesien ihn im Grossen daraus zu gewinnen; jedoch fand dieser Fabrikationszweig nicht eher weitere Ausdehnung, als bis er durch die Continentalsperre begünstigt wurde. Der Rohrzucker findet sich sehr verbreitet im Pflanzenreich: im Zuckerrohr, den

Runkelrüben, dem Ahornsaft, Sorghum saccharatum, den Palmen, Johannisbrod, Ananas, Erdbeeren, Apricosen, Aepfeln, Orangen u. s. w.

Darstellung des Zuckers. — Ahornzucker wird — im Verhältniss zum Rohrzucker und Rübenzucker in sehr geringer Menge — in Nordamerika aus dem Safte vom Acer saccharinum gewonnen. Die Bäume werden im Frühjahr bis in das Holz angebohrt, der ausfliessende Saft mittelst Röhren in untergestellte Gefässe geleitet und binnen 24 Stunden so weit eingedampft, dass er beim Eingiessen in Formen erstarrt. Aus mittelgrossen Bäumen erhält man in 24 Stunden etwa 8 Liter Saft.

Rohrzucker. — Das reife Rohr wird abgeschnitten, von Blättern befreit, zwischen eisernen Walzen ausgepresst, der Saft mit wenig Kalk (0,01 bis 0,03 Proc.) zur Entfernung des Albumins u. s. w. auf 60° erhitzt, abgeschäumt, die klare Flüssigkeit schnell auf 23° des Aräometers eingedampft und dann durch Leinen filtrirt. Der Saft wird darauf zum Syrup eingedampft, den man in flachen Gefässen mit durchlöchertem Boden, dessen Löcher mit Zapfen verschlossen werden, unter Umrühren erkalten lässt; nach dem Erstarren öffnet man die Löcher, damit der Syrup abtropft, den man wieder eindampft und ebenso behandelt, so lange er noch Krystalle liefert. Der letzte nicht mehr krystallisirende Syrup wird in der Regel zur Rumfabrikation benutzt, der noch gelb gefärbte körnige Zucker als Rohzucker oder Moscovade zur Raffination nach Europa geschickt.

Die Raffination geschieht durch Auflösen des Rohzuckers in etwa $\frac{1}{3}$ seines Gewichts Wasser, Kochen der Lösung mit Ochsenblut und Knochenkohle, Filtration, Verdunsten des Filtrats in luftverdünnten Räumen bis auf 42° bis 43° Beaumé und Ausfliessenlassen in Wärmpfannen, die mit Wasserdampf auf 80° erwärmt worden sind, bis der Syrup anfängt körnige Krystalle abzuscheiden und die Temperatur auf 50° bis 65° gesunken ist. Er wird jetzt in kegelförmige, aus nicht glasirtem Thon oder aus Kupferblech verfertigte Formen gebracht, die an der Spitze eine mit einem Stöpsel verschlossen gehaltene Oeffnung besitzen; nach dem vollständigen Erstarren wird der Stöpsel entfernt, der Syrup abtropfen gelassen und die breite Fläche des Kegels entweder mit einer Lage feuchten Thons bedeckt, welcher das Wasser langsam an den Zucker abgiebt, oder mit einer gesättigten reinen Zuckerlösung übergossen, wodurch die braune Mutterlauge verdrängt wird. Ist der Zucker vollkommen weiss geworden, so wird er in stark geheizten Trockenstuben getrocknet. — Der abfliessende Syrup wird noch einigemal auf krystallisirten Zucker und die letzte Mutterlauge auf Weingeist verarbeitet. — Grosse Zuckerkrystalle, Candiszucker, gewinnt man durch langsames Verdunsten des auf 37° des Aräometers concentrirten Zuckersaftes. — Von den 20 bis 21 Proc. Rohrzucker des Zuckerrohrs werden nur 6 bis 6,5 Proc. als weisser Zucker (Hutzucker) gewonnen.

Rübenzucker. — Die möglichst frischen Runkelrüben werden zerrieben, ausgepresst und der Saft mit etwas Kalkmilch gekocht, colirt, eingedampft, durch Filtration durch Thierkohle entfärbt und zur Krystallisation gebracht; der noch unreine Zucker wird wie beim Rohrzucker angegeben ist gereinigt. — Von den 10 Proc. Zucker, welche durchschnittlich in den Runkelrüben enthalten sind, gewinnt man nur 5 bis 5,5 Proc. als krystallisirten Zucker. Ein Hauptgrund dieses Verlustes soll darin liegen, dass der in den frischen Rüben enthaltene krystallisirbare Zucker sich beim Aufbewahren der Rüben in nicht krystallisirbaren Zucker verwandelt (dieser in der Melasse enthaltene Zucker ist übrigens kein Fruchtzucker, denn er reducirt die Fehling'sche Lösung auch bei Siedhitze nicht). Maumené (Ann. de Chim. et de Phys. [3.] 48, 23) hat deshalb vorgeschlagen, die Rüben möglichst frisch zu zerreiben und auszupressen, den Saft mit 5 Proc. Kalkhydrat zu vermischen und dann in Cisternen bis zur Zeit der Einkochung aufzubewahren. Durch diesen Kalkzusatz wird die Umwandlung des krystallisirbaren Zuckers in nicht krystallisirbaren verhindert. Ehe der Saft verdunstet wird, fällt man mit Kohlensäure aus $\frac{9}{10}$ desselben den Kalk heraus, fügt das letzte $\frac{1}{10}$ hinzu und verdunstet zur Krystallisation. Dieser Zuckersaft färbt sich beim Eindampfen kaum und braucht nicht oder wenigstens

nur mit wenig Thierkohle entfärbt zu werden; es ist nämlich durch die vorhergehende Behandlung des Zuckersafts mit Kalk die Entstehung des nicht krystallisirbaren Zuckers verhindert, welcher gerade die unangenehme Eigenschaft besitzt, sich beim Erwärmen mit Kalk oder anderen Alkalien zu bräunen.

Der Rohrzucker krystallisirt in durchsichtigen monoklinischen Prismen, mit hemiëdrischen Flächen, die rein süssen Geschmack besitzen, hart sind, beim Zerbrechen im Dunkeln leuchten, das spec. Gew. 1,606 besitzen und sich an trockner Luft nicht verändern. Er schmilzt bei 160° zu einer dicken durchsichtigen Flüssigkeit, die zu einer amorphen durchsichtigen Masse erstarrt und allmälig wieder krystallinische Textur annimmt (Gerstenzucker).

Nach Gélis (Centralbl. 1859, 712) soll der Rohrzucker beim Erhitzen auf 160° sich nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Rohrzucker.}}{C_{12}H_{22}O_{11}} = \underset{\text{Saccharid.}}{C_6H_{10}O_5} + \underset{\text{Traubenzucker.}}{C_6H_{12}O_6}$$

umsetzen. — Der geschmolzene Zucker ist nur zur Hälfte gährungsfähig, reducirt nur halb so viel kalische Kupferlösung als ein gleiches Gewicht Traubenzucker und verhält sich nach der Behandlung mit Säuren gegen reducirende Stoffe und Fermente wie Traubenzucker. Bei der optischen Prüfung verhält er sich wie ein Gemenge gleicher Theile Saccharid und Traubenzucker $[\alpha] = + 35°$ bis $+ 38°$. — Die Lösung des Saccharids bleibt beim Abdampfen syrupförmig; es lenkt die Polarisationsebene nach rechts, $[\alpha] = + 15°$ ungefähr und bei Behandlung mit Säuren oder siedendem Wasser wird es linksdrehend. — Bei längerem Erhitzen auf 160° geht der Zucker in Caramelan über, färbt sich, erleidet aber keinen Gewichtsverlust, weil das vom Saccharid sich trennende Wasser einen anderen Theil derselben Substanz in Traubenzucker verwandelt. Bei 190° zersetzt der Zucker sich unter Abgabe von Wasser (und geringer Mengen Essigsäure und Furfurol) und wird in gefärbte Producte verwandelt, die Caramelan, Caramelen und Caramelin (s. d.) genannt sind; er bläht sich bei dieser Temperatur oder bei 200° auf und entwickelt Wärme, so dass die Reaction häufig auch dann nicht unterbrochen wird, wenn man das Feuer entfernt (Gélis, Ann. de Chim. et de Phys. [3.] 52, 352). — Zwischen 250° und 300° geht unter starkem Aufblähen eine gelb gefärbte, sauer reagirende, die Augen zu Thränen reizende Flüssigkeit über, in noch höherer Temperatur wird das Destillat stärker gefärbt und trübe, zuletzt treten Gase in grosser Menge auf und es bleiben 32 bis 34 Proc. Kohle; die Destillationsproducte enthalten Aldehyd, Aceton, Essigsäure, Furfurol und theerartige Substanzen (Völkel, Ann. 85, 59).

Der Zucker löst sich in $1/3$ seines Gewichts kalten, in jeder Menge siedenden Wassers, in wässrigem, aber nicht in absolutem Alkohol und in Aether; das specifische Gewicht der wässrigen Lösung bei 15° ist:

Zucker.	Wasser.	Specifisches Gewicht.
100 Th.	50 Th.	1,345
100 „	100 „	1,257
100 „	140 „	1,200
100 „	180 „	1,176

Zucker.	Wasser.	Specifisches Gewicht.
100 Th.	200 Th.	1,170
100 „	250 „	1,147
100 „	450 „	1,089
100 „	650 „	1,063
100 „	945 „	1,045
100 „	2445 „	1,018

Die Zuckerlösung lenkt die Polarisationsebene nach rechts ab und die specifische Drehkraft ist für die Uebergangsfarbe $[\alpha] = 73^{0},8$; das Rotationsvermögen bleibt beim Aufbewahren einer reinen Zuckerlösung und bei Aenderung ihrer Temperatur unverändert, die von Vielen beobachtete Verminderung desselben rührt nach Béchamp (Centralbl. 1858, 395) von einer Schimmelbildung her und zeigt sich nicht, wenn die Zuckerlösung vor Luftzutritt geschützt, oder mit Kreosot oder antiseptisch wirkenden Salzen vermischt aufbewahrt wird.

Der Zucker wird bei gewöhnlicher Temperatur oder rascher beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure oder anderen Säuren, in rechtsdrehenden Traubenzucker und linksdrehenden Fruchtzucker verwandelt, welches Gemenge bei 14⁰ die specifische Drehkraft $[\alpha] = -27^{0},0$ besitzt. Hefe verwandelt ihn zuerst in derselben Weise und bringt ihn dann in Gährung. Erwärmt man die Zuckerlösung mit der Hefe auf 55⁰, so verliert letztere die Fähigkeit weinige Gährung hervorzubringen, erzeugt aber noch modificirten Zucker aus dem Rohrzucker (siehe unten). — Anhaltendes Kochen mit Säuren verwandelt den Zucker in schwarze Humussubstanz.

Er erwärmt sich bedeutend beim Befeuchten mit concentrirter Schwefelsäure, wird schwarz und entwickelt Ameisensäure und schweflige Säure; wird die Temperaturerhöhung vermieden, so entsteht eine sogenannte gepaarte Säure. — Phosphorsäureanhydrid wirkt erst in der Wärme ein, entwickelt Ameisensäure und bildet ebenfalls Humussubstanzen.

Bei der Destillation mit Braunstein oder chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure geht Ameisensäure über. Mit Salpetersäure bei etwa 50⁰ behandelt entsteht Zuckersäure, beim Kochen mit Salpetersäure Oxalsäure. Ein Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure liefert eine Salpetersäureverbindung. Mit Weinsäure auf 100⁰ erhitzt entsteht eine saure Verbindung, die aber modificirten Zucker zu enthalten scheint.

Trocknes Chlor wirkt in der Kälte kaum ein, bei 100⁰ entsteht eine braune, in Wasser theilweise lösliche Masse. Eine Zuckerlösung wird langsam von Chlor zersetzt unter Bildung von Salzsäure, Kohlensäure und anderen Stoffen. Cyanchlorid und Antimonchlorid verwandeln den Zucker in braune oder schwarze Materien. Fluorbor wird erst in der Wärme absorbirt, wobei Schwärzung eintritt. — Der Zucker verwandelt sich in modificirten Zucker beim Erhitzen mit wenig Wasser und Chlorbarium oder Chlorcalcium in verschlossenen Gefässen auf 100⁰; Chlorkalium und Chlornatrium sowie reines Wasser bewirken diese Umsetzung bei derselben Temperatur nur langsam.

Der Zucker vereinigt sich mit Alkalien und anderen Metalloxyden in bestimmten Verhältnissen (Saccharate). Bei anhaltendem Kochen mit verdünnter Kalilauge bei Luftabschluss entsteht eine schwarze Säure, bei Luftzutritt ausserdem noch Ameisensäure. Bei vorsichtigem Schmelzen mit Kalihydrat entstehen Essigsäure und Propionsäure, in höherer Temperatur auch Kohlensäure und Oxalsäure. Mit gebranntem Kalk destillirt liefert der Zucker Wasser, Aceton, Metaceton und andere Producte.

In einer Lösung von salpetersaurem Silber erzeugt der Zucker beim Kochen einen schwarzen Niederschlag, aus Goldchlorid scheidet er Gold ab. Die mit Kali vermischte Zuckerlösung färbt sich auf Zusatz einiger Tropfen Kupfervitriollösung blau und erst bei anhaltendem Kochen wird Kupferoxydul gefällt. — Indigblau wird von einer kalischen Zuckerlösung entfärbt.

Die Verbindungen des Zuckers mit Basen sind vorzüglich von Péligot (Ann. de Chim. et de Phys. [2.] 67, 113; [3.] 54, 377) und Soubeiran (Journ. de Pharm. [3.] 1, 469) untersucht.

Zuckerkali und Zuckernatron. — In einer weingeistigen Zuckerlösung bringt eine concentrirte Kali- oder Natronlösung einen klebrigen Niederschlag hervor, der nach dem Waschen mit Weingeist fester wird und sich schon bei 110° bräunt; die Zusammensetzung scheint $\mathrm{Є}_{12}\mathrm{H}_{22}\mathrm{Θ}_{11}, \mathrm{K}_2\mathrm{Θ}$ oder $\mathrm{Є}_{12}\mathrm{H}_{22}\mathrm{Θ}_{11}, \mathrm{Na}_2\mathrm{Θ}$ zu sein.

Zuckerbaryt, $\mathrm{Є}_{12}\mathrm{H}_{22}\mathrm{Θ}_{11}, \mathrm{Ba}_2\mathrm{Θ}$. — In der Mischung verdünnter Lösungen von Barythydrat und Zucker entstehen beim Kochen warzige Krystalle, concentrirte Lösungen erstarren schon in der Kälte zu einem Krystallbrei. — Glänzende Blättchen, von welchen 100 Th. Wasser bei 15° 2,1, bei 100° 2,3 Th. lösen und die schon durch die Kohlensäure der Luft zersetzt werden.

Zuckerkalk. — Kalkhydrat löst sich in Zuckerlösung in reichlicher Menge. In concentrirter Zuckerlösung scheint sich eine Verbindung von der Formel $3\,\mathrm{Є}_{12}\mathrm{H}_{22}\mathrm{Θ}_{11}, 4\,\mathrm{Ca}_2\mathrm{Θ}$, in verdünnter Zuckerlösung eine Verbindung von der Formel $3\,\mathrm{Є}_{12}\mathrm{H}_{22}\mathrm{Θ}_{11}, 2\,\mathrm{Ca}_2\mathrm{Θ}$ zu bilden; in sehr verdünnten Lösungen wächst die Menge des gelösten Kalks im Verhältniss zum Zucker wieder, weil dann die Auflöslichkeit des Kalks in reinem Wasser hinzukommt (Berthelot, Ann. de Chim. et de Phys. [3.] 46, 173). Wird eine concentrirte Zuckerlösung mit überschüssigem Kalkhydrat längere Zeit in einem verschlossenen Gefäss bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und das Filtrat nach Zusatz einer neuen Menge Zucker mit Weingeist gemischt, so entsteht ein nicht krystallinischer, nach dem Trocknen harziger und brüchiger Niederschlag, der $\mathrm{Є}_{12}\mathrm{H}_{22}\mathrm{Θ}_{11}, \mathrm{Ca}_2\mathrm{Θ}$ zusammengesetzt ist. Er löst sich leicht in kaltem Wasser und die Lösung trübt sich oder coagulirt — wenn sie concentrirt ist — beim Kochen, wird aber beim Erkalten wieder klar; wird die Flüssigkeit siedendheiss filtrirt, so ist der Niederschlag nachher fast unlöslich in kaltem und heissem Wasser, nicht löslich in Zuckerlösung, und besitzt die Zusammensetzung $\mathrm{Є}_{12}\mathrm{H}_{22}\mathrm{Θ}_{11}, 3\,\mathrm{Ca}_2\mathrm{Θ}$. Derselbe Niederschlag bildet sich beim Kochen einer mit überschüssigem Kalk in Berührung gewesenen Zuckerlösung. — Die Zuckerkalklösung kann ohne dass der Zucker sich ändert lange gekocht werden, weshalb der Kalk Anwendung bei der Zuckerfabrikation findet; sie besitzt geringeres Rotationsvermögen als reiner Zucker und löst schon in der Kälte eine gewisse Menge phosphorsauren und kohlensauren Calciums.

Zuckerblei, $\mathrm{Є}_{12}\mathrm{H}_{18}\mathrm{Pb}_4\mathrm{Θ}_{11}$. — Ammoniakalische Bleizuckerlösung bringt in Zuckerlösung einen gelatinösen Niederschlag hervor, der sich in heissem Wasser löst und daraus nach einigen Tagen in warzigen oder nadelförmigen Krystallen wieder anschiesst; aus Zuckerkalklösung fällt Bleizucker dieselbe Verbindung,

welche sich auch bei längerem Stehen der Bleiglätte mit Zuckerlösung bildet. Sie ist unlöslich in kaltem Wasser, zieht Kohlensäure aus der Luft an und zersetzt sich nicht bei 200°.

Chlornatrium und Zucker, $C_{12}H_{22}O_{11}$, NaCl. — Die zum Syrup verdunstete Lösung von 1 Th. Kochsalz und 4 Th. Zucker giebt bei freiwilligem Verdunsten an einem trocknen Ort zuerst Krystalle von reinem Zucker, später glänzende Krystalle der obigen Verbindung, die zugleich salzig und süss schmecken und an feuchter Luft zerfliessen.

Salpetersäurezucker entsteht nach Schönbein (Pogg. Ann. 70, 167), wenn bei 2° Zucker mit einem Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure behandelt wird. Er ist nach dem Trocknen eine farblose, harte, geruch- und geschmacklose Masse, die in der Wärme erst erweicht, dann detonirt, sich in Weingeist, aber nicht in Wasser löst und beim Kochen seiner Lösung in Aetherweingeist mit schwefligsaurem Ammonium unter Stickgasentwickelung Ammoniumsalze liefert.

§. 280. Modificirter Rohrzucker (Sucre interverti). — Die Umwandlung, welche der Zucker bei Behandlung mit verdünnten Säuren, bei erster Einwirkung der Hefe und beim Aufbewahren seiner wässrigen Lösung (wenn Schimmelbildung eintritt) erleidet, ist namentlich von Dubrunfaut (Compt. rend. 42, 901) genauer beschrieben.

Dieser modificirte Zucker lenkt die Polarisationsebene nach links (§. 270) und sein Gewicht beträgt nach dem Trocknen bei 100° im Vacuum 5 Proc. mehr, als der zum Versuch benutzte Rohrzucker, letzterer hat also 1 Mol. Wasser aufgenommen, aus $C_{12}H_{22}O_{11}$ ist $C_{12}H_{24}O_{12}$ geworden.

Beim Eindampfen der Lösung des modificirten Zuckers scheidet sich daraus ein fester Zucker ab, der nach gehöriger Reinigung die Zusammensetzung des krystallisirten Traubenzuckers, $C_6H_{14}O_7$, besitzt, wie dieser bei 100° H_2O abgiebt und die Polarisationsebene gleich weit nach rechts ablenkt.

Werden 10 Gr. modificirter Zucker in 100 Gr. Wasser gelöst und mit 6 Gr. Kalkhydrat versetzt, so entsteht nach dem Schütteln eine feste Masse; beim Auspressen liefert sie eine Mutterlauge, die allen rechtsdrehenden Traubenzucker des modificirten Zuckers als löslichen Zuckerkalk enthält, während die feste Masse nach dem Auswaschen ein krystallisirtes Kalksalz von linksdrehendem Zucker ist, aus welchem dieser letztere mit Oxalsäure abgeschieden wird. — Dieser linksdrehende Zucker ist syrupartig, nicht krystallisirbar, besitzt nach dem Trocknen im Vacuum die Formel $C_6H_{12}O_6$, und zeigt die specifische Drehkraft des Fruchtzuckers:

bei 14° $[\alpha] = -106°$
„ 52° $[\alpha] = -79°,5$
„ 90° $[\alpha] = -53°$.

Der modificirte Rohrzucker besteht also aus zwei Zuckerarten, einem festen rechtsdrehenden (Traubenzucker) und einem syrupförmigen linksdrehenden, und die Umwandlung des Rohrzuckers erfolgt nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Rohrzucker.}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O = \underset{\text{Traubenzucker (rechtsdrehend).}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Syrupförmiger Zucker (linksdrehend).}}{C_6H_{12}O_6}.$$

Das Verhalten gegen Hefe siehe §. 272.

In vielen Früchten finden sich Traubenzucker und Fruchtzucker in demselben Verhältniss wie in dem modificirten Rohrzucker (Buignet, Ann. de Chim. et de Phys. 1861, 61, 233.)

§. 281. Trehalose, Mycose, $C_{12}H_{22}O_{11} + 2H_2O$. — Die Trehalose bezeichnete Zuckerart wurde 1858 von Berthelot (Ann. 108, 117) in einer Trehala genannten und wahrscheinlich aus Syrien stammenden Substanz, welche im Orient ziemlich verbreitet als Nahrungsmittel verwendet wird, die Mycose zu derselben Zeit von Mitscherlich (Ann. 106, 15) im Mutterkorn entdeckt. Beide gleichen sich in fast allen Eigenschaften so vollständig, dass man sie für identisch halten müsste, wenn nicht die Trehalose das polarisirte Licht weiter nach rechts ablenkte, als die Mycose.

Die Trehala — rundliche, olivengrosse, hohle Masse — wird mit siedendem Alkohol ausgezogen und die aus der verdunsteten Lösung gewonnenen Krystalle mit kaltem Alkohol gewaschen und aus siedendem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. — Fein gepulvertes Mutterkorn wird mit Wasser ausgezogen, der Auszug mit basisch essigsaurem Blei gefällt, die abfiltrirte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff vom Blei befreit und zum Syrup verdampft. In demselben bilden sich bei längerem Stehen Krystalle, die durch Umkrystallisiren aus Wasser und Weingeist gereinigt werden. — Süss schmeckende, harte, glänzende, rhombische Krystalle, die sich leicht im Wasser, kaum in kaltem, ziemlich in kochendem Weingeist, nicht in Aether lösen, bei gewöhnlicher Temperatur theilweise, bei 100° (Trehalose, bei 130° Mycose) das Krystallwasser vollständig verlieren, bei 100° in einem Glasrohr, bei 120° bis 140° in einem Tiegel zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen, die beim Erkalten zu einer dem Gerstenzucker ähnlichen Masse erstarrt, und erst über 200° sich zersetzt und eine schwarze unlösliche Masse liefert. Ihre Lösung gährt mit Hefe sehr langsam und liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure langsam einen gährungsfähigen und alkalische Kupferlösung reducirenden Zucker, der mit Traubenzucker identisch zu sein scheint. Die Lösung der Trehalose lenkt die Polarisationsebene nach rechts ab (Trehalose mit Krystallwasser $[\alpha] = + 199°$; Mycose mit Krystallwasser $[\alpha] = + 173°$ gefunden). In ihrem Verhalten gegen Alkalien, Säuren, ammoniakalische Bleizuckerlösung und alkalische Kupferlösung gleichen Trehalose und Mycose vollkommen dem Rohrzucker.

§. 282. Melezitose, $C_{12}H_{22}O_{11}$. — Von Berthelot 1859 (Ann. de Chim. et de Phys. [3.] 55, 282) untersucht. Sie findet sich in einer Ausschwitzung der Pinus larix (Manna von Briançon), welche kleine weissliche Kugeln bildet. — Der zum Syrup verdunstete heiss bereitete weingeistige Auszug der Manna von Briançon setzt nach einigen Wochen Krystalle ab, die man abpresst, mit warmem Alkohol abwäscht und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. — Sehr kleine, harte, glänzende Krystalle, von schwach süssem Geschmack, die Krystallwasser (wahrscheinlich H_2O) enthalten,

welches leicht durch Efflorescenz und vollständig bei 110⁰ entweicht; sie schmelzen unter 140⁰, zersetzen sich unter 200⁰, lösen sich leicht in Wasser, nicht in Aether, kaum in kaltem, etwas mehr in kochendem Weingeist. Die Lösung lenkt die Polarisationsebene nach rechts, $[\alpha] = + 94^0$, gährt nach dem Vermischen mit Hefe sehr langsam und unvollständig, nach der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure leicht und vollständig. — Die übrigen Reactionen stimmen mit denen des Rohrzuckers überein.

§. 283. Melitose, $C_{12}H_{22}O_{11}, 3H_2O$. — Sie findet sich in der australischen Manna (Eucalyptusmanna) und wurde in derselben schon 1843 von Johnston bemerkt, aber erst 1856 von Berthelot (Ann. de Chim. et de Phys. [3.] 46, 66) genauer untersucht. — Die australische Manna wird mit Wasser und Thierkohle behandelt und der Auszug der freiwilligen Verdunstung überlassen. — Kleine, schwach süss schmeckende Nadeln, die in Wasser fast ebenso löslich sind, wie Mannit; bei 100⁰ verlieren sie 2 Mol. Krystallwasser, färben sich bei 130⁰ unter Verlust von noch einem Molecül Wasser schwach gelblich, verbreiten dabei einen eigenthümlichen, angenehmen Geruch und verkohlen in noch höherer Temperatur. Die Melitose besitzt in ihren Eigenschaften grosse Aehnlichkeit mit dem Rohrzucker: Ihre Lösung lenkt die Polarisationsebene nach rechts ab, für die wasserfreie Melitose berechnet ist $[\alpha] = + 102^0$, nach dem Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure in geringerem Grade $[\alpha] = + 63^0$; sie reducirt nicht die kalische Kupferlösung, wohl aber nach der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure; sie wird beim Kochen mit Baryt nicht merklich verändert, fällt die ammoniakalische Bleizuckerlösung, färbt sich beim Kochen mit rauchender Salzsäure schwarz und liefert nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und Entfernung der Säure mit Kreide beim Verdunsten des Filtrats einen nicht krystallisirbaren von der Melitose verschiedenen Syrup — Eucalyn —. Mit Salpetersäure entsteht bei vorsichtiger Behandlung zuerst wenig Schleimsäure, dann Oxalsäure.

Mit Hefe geräth die Lösung der Melitose in Gährung, aber es bildet sich nur die Hälfte an Weingeist und Kohlensäure, welche aus einer gleichen Gewichtsmenge Traubenzucker gewonnen werden können, und auch nach der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure wird keine grössere Ausbeute an diesen Verbindungen erhalten. Wird die ausgegohrene Flüssigkeit verdunstet, so bleibt eine zuckrige, syrupartige Masse, Eucalyn genannt, deren Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6 + H_2O$, nach dem Trocknen bei 100⁰ $C_6H_{12}O_6$ ist. Das Eucalyn lenkt die Polarisationsebene nach rechts ab, $[\alpha] = + 65^0$ ungefähr, färbt sich schon bei 110⁰, wird schwarz und unlöslich bei 200⁰, wird bei 100⁰ von Baryt stark gefärbt, bei derselben Temperatur von concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salzsäure in einigen Stunden zerstört, reducirt alkalische Kupferlösung und liefert mit Salpetersäure Oxalsäure. Die Melitose zersetzt sich bei der Gährung nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Melitose.}}{C_{12}H_{24}O_{12}} = 2\,CO_2 + 2\,C_2H_6O + \underset{\text{Eucalyn.}}{C_6H_{12}O_6}.$$

§. 284. Milchzucker, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. — Er wurde zuerst 1619 von Bartoletti erwähnt und vorzüglich durch Testi, 1698, bekannt. Mit Sicherheit ist er nur in der Milch nachgewiesen.

Man fällt aus der Milch mit verdünnter Schwefelsäure das Casein, verdunstet das Filtrat zur Krystallisation und reinigt den abgeschiedenen Milchzucker durch mehrmalige Krystallisationen unter Zusatz von Thierkohle. — In der Schweiz stellt man ihn im Grossen aus den Molken dar, die man als Nebenproduct bei der Käsebereitung gewinnt.

Der Milchzucker schiesst in weissen durchscheinenden harten Krystallen des rhombischen Systems an, deren spec. Gew. 1,53 ist und die sich unter Temperaturerhöhung in 5 bis 6 Th. kaltem, in $2\frac{1}{2}$ Th. kochendem Wasser, nicht in kaltem Alkohol und in Aether lösen. Wasser von $+ 10^0$ nimmt beim Stehen mit überschüssigem Milchzucker 0,1455 seines Gewichts auf und die Lösung besitzt das spec. Gew. 1,055; wird sie bei $+ 10^0$ verdunstet, so scheiden sich erst Krystalle ab, wenn das specifische Gewicht der Lösung 1,063 geworden ist, und das Wasser hält dann 0,2164 seines Gewichts Zucker in Lösung. Die wässrige Lösung schmeckt schwach süss. — Der Milchzucker schmilzt bei $203^0,5$. — Er verändert sich nicht bei 100^0, verliert zwischen 110^0 und 150^0 1 Mol. H_2O (5 Proc.), ohne zu schmelzen und sein Ansehen zu ändern, färbt sich bei 150^0 bis 165^0 gelb und geht bei anhaltendem Erhitzen auf 175^0 unter Entwickelung eines eigenthümlichen Geruchs und eines Gewichtsverlustes von 13 Proc. (der bei 100^0 getrockneten Substanz) grösstentheils in eine braune, ungeschmolzene, in Wasser lösliche geschmacklose Substanz (Lactocaramel, $C_{12}H_{20}O_{10}$) über; dasselbe Product wird durch mehrstündiges Erhitzen auf 180^0 gewonnen, nur ist es dann geschmolzen. Lässt man eine Temperatur über 200^0 oder die Temperatur von 175^0 noch längere Zeit auf den Milchzucker einwirken, so verschwindet das Lactocaramel und es entstehen braune, in Wasser unlösliche Producte (Lieben, Centralbl. 1856, 567).

Die Milchzuckerlösung dreht die Polarisationsebene nach rechts, $[\alpha] = + 59^0,3$ (für $C_{12}H_{22}O_{11}$), und das Rotationsvermögen nimmt beim Stehen der Lösung — langsamer bei 0^0, augenblicklich bei 100^0 — ab und ist im Augenblick der Lösung $\frac{8}{5}$mal so gross, als dann, wenn es constant geworden ist (Dubrunfaut, Compt. rend. 42, 228).

Durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure wird der Milchzucker in Lactose (siehe unten) verwandelt (Pasteur, Compt. rend. 42, 347). — Beim Kochen mit Salpetersäure entstehen aus dem Milchzucker Schleimsäure, Weinsäure, Zuckersäure und Oxalsäure (Liebig, Ann. 113, 1).

Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure verwandeln den Milchzucker in schwarze Substanzen. Salzsäuregas wird reichlich von ihm absorbirt und Schwefelsäure entwickelt das Gas wieder unter Brausen. — Ein Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure bildet eine explodirende Salpetersäureverbindung, die mit Wasser gefällt wird und aus Weingeist und perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt (Vohl, Ann. 70, 362).

Der Milchzucker wird von Hefe unter den gewöhnlichen Bedingungen der Weingährung nicht verändert. Aber in Berührung mit Käse und ähnlichen Stoffen wird er in Milchsäure verwandelt (Sauerwerden der Milch) und kann hierbei unter noch nicht genau bekannten Umständen Alkohol und Kohlensäure liefern; die Kirgisen bereiten aus Stutenmilch ein berauschendes Getränk.

Aus der kalischen Kupferlösung scheidet der Milchzucker schon in der Kälte Kupferoxydul, und die Mengen Traubenzucker und Milchzucker, welche gleichviel Oxyd zu Oxydul reduciren, verhalten sich wie 7 : 10 (Rigaud, Ann. 90, 298. Städeler und Krause, Centralbl. 1854, 936. Schiff, Ann. 104, 330) oder wie 8 : 10 (Boedeker, Ann. 100, 290. Fehling, Ann. 106, 78). Auch Silbersalze, Quecksilbersalze u. s. w. werden vom Milchzucker bei Gegenwart von Alkalien reducirt.

Beim Erwärmen mit Alkalien färbt sich die Milchzuckerlösung gelb und verdunstet man die Flüssigkeit, so bleibt ein brauner Rückstand, ähnlich dem aus Traubenzucker entstehenden. Vermeidet man jede Erwärmung, so fällt Weingeist aus der Lösung des Milchzuckers in concentrirter Kalilauge und Natronlauge eine Verbindung in weissen Flocken, aus welcher Säuren, sogar Kohlensäure, wieder unveränderten Milchzucker abscheiden. — Kalkhydrat geht mit dem Milchzucker eine lösliche, durch Weingeist fällbare Verbindung ein und überschüssiges Kalkhydrat fällt den Milchzucker aus seiner Lösung als eine wenig lösliche, basische Verbindung. Bleioxyd entwickelt bei gelindem Erwärmen Wasser aus dem Milchzucker. Eine Milchzuckerlösung löst bei Digestion unter 50° Bleioxyd, während zugleich eine unlösliche Verbindung entsteht; die Lösung hinterlässt beim Verdunsten im Vacuum eine gummiartige Masse.

Mit Kochsalz geht der Milchzucker keine Verbindung ein.

Beim Erwärmen des Milchzuckers mit Weinsäure bilden sich mehrere saure Verbindungen, für deren Calciumsalze Berthelot (Chim. org. fondée sur la synthèse T. II, 296) die Formeln $C_{22}H_{24}Ca_6O_{27} + 5H_2O$ (Galactosotétratartrique) und $C_{34}H_{42}Ca_4O_{35} + 5H_2O$ (Trigalactosotétratartrique) giebt.

§. 285. Lactose. — Man kocht 100 Th. Milchzucker mit 400 Th. Wasser und 2 Th. Schwefelsäure mehrere Stunden, sättigt mit Kreide und verdunstet das Filtrat zum Syrup. — Die Lactose krystallisirt — leichter als der Traubenzucker — in warzenförmigen Massen, die unter der Lupe zuweilen durchsichtige, sechsseitige Blättchen erkennen lassen; sie sind härter und besser ausgebildet als die Traubenzuckerkrystalle. Ihre Lösung lenkt die Polarisationsebene nach rechts. Mit Salpetersäure behandelt liefert die Lactose zweimal so viel Schleimsäure als der Milchzucker. Mit Kochsalz geht sie keine Verbindung ein. Mit Hefe geht sie in weinige Gährung und das Rotationsvermögen nimmt in demselben Maasse ab, als die Lactose durch die Gährung zerlegt wird (Pasteur, Compt. rend. 42, 347). Nach Dubrunfaut (Compt. rend. 42, 229) verwandelt die verdünnte Schwefelsäure den Milchzucker theilweise in gährungsfähigen Zucker; das Maximum dieses Zuckers ist gebildet, wenn das Maximum des Rotationsvermögens ($^{13}/_{10}$) erreicht

ist, man erhält dann 0,37 Alkohol vom Gewichte des Milchzuckers und es bleibt eine rechtsdrehende Substanz in Lösung, welche kein Milchzucker ist und nicht in Gährung gebracht werden kann; erhitzt man noch länger mit der Schwefelsäure, so tritt Zersetzung des gährungsfähigen Zuckers ein, ohne dass zugleich das Rotationsvermögen sich ändert.

§. 286. Traubenzucker, $C_6H_{12}O_6 + H_2O$ und $C_6H_{12}O_6$. — Der im Honig vorkommende krystallisirbare Zucker wurde 1792 von Lowitz für verschieden von dem Rohrzucker erklärt; 1802 unterschied Proust den Zucker im Moste von dem Rohrzucker und später wurde derselbe in kleinen warzigen Krystallen anschiessende Traubenzucker in vielen Früchten — Feigen, Pflaumen — und dem diabetischen Harne nachgewiesen und künstlich durch Kochen der Stärke (Kirchhoff 1811) und Cellulose (Braconnot 1819) mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt. Auch aus mehreren Substanzen des Thierreichs — Glycogen, Tunicin, Chitin — ist bei gleicher Behandlung ein Zucker erhalten, der aller Wahrscheinlichkeit nach Traubenzucker ist. Dass der aus den Glucosiden abscheidbare Zucker in den meisten Fällen Traubenzucker ist, kann man mit ziemlicher Gewissheit annehmen, bewiesen ist dieses für den Salicinzucker und Amygdalinzucker.

Kleinere Mengen Traubenzucker können leicht aus Honig dargestellt werden, den man mit kaltem Weingeist vom beigemengten, nicht krystallisirenden Fruchtzucker befreit, dann abpresst und aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. — Oder es wird diabetischer Harn verdunstet, zur Krystallisation hingestellt und die abgeschiedene körnige Krystallmasse nach dem Waschen mit kaltem Alkohol durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. — Fabrikmässig stellt man den Traubenzucker durch mehrstündiges Kochen der Stärke mit verdünnter Schwefelsäure (auf 100 Th. Wasser 1 bis 2 Th. Schwefelsäure), Neutralisation der Flüssigkeit mit Kreide und Verdunsten der klar abgezogenen Flüssigkeit dar; aus dem Syrup scheidet sich nach einiger Zeit körniger Traubenzucker ab. — Man lässt auch Stärke mit einem Malzauszug bei 70° bis 75° digeriren, bis nach einigen Stunden der Kleister dünnflüssig geworden ist. Der mit Malzauszug aus Stärke gewonnene Traubenzucker soll in einigen Eigenschaften von dem gewöhnlichen abweichen (s. unten Malzzucker).

Der Traubenzucker krystallisirt aus einer Lösung in Wasser oder verdünntem Weingeist langsam in blumenkohlartigen, warzigen Krystallen mit Krystallwasser; aus einer Lösung in heissem absolutem Weingeist beim Erkalten in nadelförmigen Krystallen ohne Krystallwasser.

$C_6H_{12}O_6$ (Schmidt, Inauguraldiss.). Weisse, nadelförmige Krystalle, die an der Luft kein Wasser anziehen, bei 146° schmelzen und nachher aus der Luft Wasser aufnehmen (wobei wahrscheinlich $C_6H_{12}O_6 + H_2O$ gebildet wird), bei andauerndem Schmelzen bei einer 150° nicht übersteigenden Temperatur eine bräunliche, nach dem Erkalten hygroskopische Masse bilden. Seine spec. Drehkraft ist unmittelbar nach der Lösung, auch wenn er vorher auf 110° erhitzt war, $[\alpha] = +104°$, nach vierundzwanzigstündigem Stehen der Lösung oder wenn er vorher

auf 146⁰ erhitzt wurde $[\alpha] = 57^0,6$. Die Lösung des wasserfreien Traubenzuckers in kaltem Wasser liefert nach dem Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum wieder wasserfreien Traubenzucker, nach dem Verdunsten in der Wärme aber Krystalle des wasserhaltigen Zuckers.

$C_6H_{12}O_6 + H_2O$. Selten erhält man gut ausgebildete Krystalle dieses Zuckers. Sie verlieren im Vacuum über Schwefelsäure das Krystallwasser nicht, können es ohne zu schmelzen in einem trockenen Luftstrome beim Erhitzen, anfangs auf 55^0 bis 60^0, zuletzt auf 80^0 vollständig verlieren, schmelzen dann nicht mehr bei 100^0 (wahrscheinlich erst bei 146^0) und ziehen aus der Luft keine Feuchtigkeit an. Bei raschem Erhitzen tritt bei 86^0 Schmelzung ein, und nach dem Verlust des Krystallwassers bleibt eine Masse, die an der Luft zum Syrup zerfliesst und allmälig Krystalle $C_6H_{12}O_6 + H_2O$ absetzt. Der durch Erhitzen (auf 100^0?) getrocknete Traubenzucker bedarf bei 17^0 zur Lösung:

50,2	Weingeist	von	0,837
9,7	„	„	0,880
4,6	„	„	0,910
1,7	„	„	0,950
1,2	Wasser;		

beim Sieden bedarf 1 Th. entwässerter Traubenzucker zur Lösung:

4,6	Weingeist	von	0,837
0,73	„	„	0,880

(Anthon, Centralbl. 1860, 292.)

Der Traubenzucker $C_6H_{12}O_6 + H_2O$ besitzt unmittelbar nach seiner Lösung die spec. Drehkraft $[\alpha] = +104^0$ (für $C_6H_{12}O_6$ berechnet); die Lösung in Holzgeist bewahrt einige Zeit dieses Rotationsvermögen, die in Wasser verändert sich aber, namentlich rasch beim Erhitzen und wird $[\alpha] = +57^0$. Durch Veränderung der Temperatur der Lösung wird das Rotationsvermögen nicht wesentlich geändert (Dubrunfaut, Ann. de Chim. et de Phys. [3.] 18, 99). Der ohne Schmelzung zwischen 60^0 und 80^0 entwässerte Traubenzucker zeigt genau dasselbe Verhalten gegen polarisirtes Licht, der unter Schmelzung bei 100^0 getrocknete Traubenzucker besitzt dagegen unmittelbar nach seiner Lösung die spec. Drehkraft $[\alpha] = +57^0$ (Béchamp, Compt. rend. 42, 640 und 896). (Drehkraft des Malzzuckers s. unten.)

Der Traubenzucker verwandelt sich beim Erhitzen über 140^0 in Caramel, der dem aus Rohrzucker dargestellten Caramel sehr ähnliche Verbindungen enthält; bei trockener Destillation liefert er dieselben Producte wie der Rohrzucker.

Beim anhaltenden Kochen mit Salzsäure verwandelt er sich in braune Humussubstanzen.

Der Traubenzucker verbindet sich mit den Basen, aber weniger leicht, als der Rohrzucker; beim Erwärmen mit Kalilauge auf 60^0 bis 70^0 färbt er sich braun unter Verbreitung des Geruchs nach brennendem Zucker. Mit Bleisuperoxyd und Wasser gekocht entstehen unter Kohlensäureentwickelung ameisensaures und kohlensaures Blei. Aus

einer kalischen Kupferlösung fällt er schon in der Kälte, aus Kupfervitriol, salpetersaurem Kupfer und Kupferchlorid erst bei anhaltendem Kochen, nach Zusatz von essigsaurem Natrium aber schon bei beginnendem Sieden, Kupferoxydul. Aus Silberlösung, Goldlösung, salpetersaurer Quecksilber(oxyd)lösung fällt er beim Kochen die Metalle, aus Sublimatlösung Calomel.

Traubenzuckerbaryt, $C_6H_{11}BaO_6$. Eine weingeistige Traubenzuckerlösung wird mit einer unzureichenden Menge Barythydrat, ebenfalls in verdünntem Weingeist gelöst, gefällt, der Niederschlag mit starkem Weingeist gewaschen und im Vacuum getrocknet. Fast weisses, voluminöses Pulver. (Stein, Ann. 30, 83. Mayer, Ann. 83, 141.)

Traubenzuckerkalk wird als leicht veränderliche Verbindung durch Weingeist aus einer Lösung des Kalkhydrats in Traubenzuckerlösung gefällt; die Lösung verliert beim Stehen die alkalische Reaction und verwandelt sich in glucinsaures Calcium. (Stein, l. c.)

Traubenzuckerblei, $C_6H_{11}PbO_6, Pb_2O$. Traubenzuckerlösung wird mit einer ammoniakalischen Bleizuckerlösung gefällt und der Niederschlag nach dem Auswaschen bei gewöhnlicher Temperatur und vor Kohlensäure geschützt getrocknet; er erleidet dann bei 150° keine Zersetzung. Erwärmt man den Niederschlag mit der Flüssigkeit, so färbt er sich roth. (Peligot, Ann. 30, 74. Stein, ibid. 84.)

Traubenzucker-Chlornatrium. Beim langsamen Verdunsten einer mit Kochsalz gesättigten Traubenzuckerlösung (diabetischer Harn mit Kochsalz gesättigt) setzen sich Krystalle von der Zusammensetzung $2 (C_6H_{12}O_6, NaCl) + H_2O$ ab, die zwischen 130° bis 140° das Krystallwasser verlieren; in geringer Menge treten zugleich kleinere Krystalle auf, deren Kochsalzgehalt sich der Formel $C_6H_{12}O_6, 2NaCl$ nähert, die aber immer noch etwas Wasser enthalten. (Städeler, Centralbl. 1854, 929.) Wird eine Lösung, die 1 Mol. Kochsalz und 2 Mol. Traubenzucker enthält, langsam verdunstet, so gewinnt man rhombische Krystalle von der Zusammensetzung $2C_6H_{12}O_6, NaCl + H_2O$, die bei 100° das Krystallwasser verlieren und sich bei 160° vollständig zersetzen. (Calloud, Péligot, Erdmann und Lehmann.)

Die Verbindungen des Traubenzuckers mit Säuren, Saccharide, sind von Berthelot (Chim. org. fondée sur la synthèse T. II, 271) untersucht und von ihm ist in denselben eine noch nicht isolirte, dem Mannitan entsprechende Verbindung $C_6H_{10}O_5$, Glucosan, angenommen. Sie besitzen grosse Aehnlichkeit mit den correspondirenden Verbindungen des Mannits und Glycerins. Die Saccharide der festen Fettsäuren sind unlöslich im Wasser, die der flüchtigen (Essigsäure) löslich und diese besitzen einen sehr bitteren Geschmack; sie sind optisch wirksam und nicht ohne Zersetzung flüchtig (was bei mehreren Glyceriden der Fall ist). Sie bilden sich bei anhaltendem Erhitzen der Säuren mit den Zuckern auf 100° bis 120°, höhere Temperatur ist zu vermeiden, weil Säuren die Zucker in höherer Temperatur zerstören (nur bei Anwendung der Trehalose kann auf 180° erhitzt werden). Sie werden bei anhaltendem Kochen mit verdünnter Säure in die Säure, welche zu ihrer Darstellung angewandt wurde, und gährungsfähigen Zucker (Traubenzucker) und von einer Mischung von Salpetersäure und Weingeist schon in der Kälte langsam in einen Aether jener Säuren und gährungsfähigen Zucker zerlegt. — Da Rohrzucker und Trehalose von Säuren in Traubenzucker verwandelt werden, so wird man aus jenen die-

selben Verbindungen erhalten, wie aus diesem; die mit Milchzucker dargestellten Saccharide unterscheiden sich von ihnen dadurch, dass sie bei Behandlung mit Salpetersäure Schleimsäure liefern.

Saccharo-Schwefelsäure (Péligot, Ann. 30, 79). — Im Wasserbade getrockneter Traubenzucker wird in kleinen Portionen mit $1\frac{1}{2}$ Th. concentrirter Schwefelsäure vermischt und nach dem Zusatz von Wasser mit kohlensaurem Barium neutralisirt. Das Filtrat giebt mit basisch essigsaurem Blei einen Niederschlag, der nach dem Trocknen im Vacuum, zuletzt bei 170° $C_{24}H_{40}Pb_8SO_{27}$ zusammengesetzt ist. Nach der Zersetzung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff erhält man die Säure in Lösung, welche sauersüss schmeckt, Bariumsalze nicht fällt, sich aber beim Verdunsten im Vacuum und bei 100° zersetzt. Die Bildung der Säure erfolgt nach der Gleichung:

$$4\,C_6H_{12}O_6 + SH_2O_4 = C_{24}H_{48}SO_{27} + H_2O.$$

Essigsäure-Saccharid, $C_{18}H_{22}O_{11}$ $\left(\left.\begin{matrix}C_6\overset{''''}{H}_4\\(C_2H_3O)_6\end{matrix}\right\}O_5 ?\right)$. — Eisessig wird 50 Stunden mit Traubenzucker oder Rohrzucker auf 100° erhitzt und das Product wie das Acetin (§. 224) gereinigt. — Schwach gelbliches neutrales Oel, von schwachem, eigenthümlichem Geruch, löslich in Wasser, Weingeist und Aether, beim Erhitzen sich färbend, den Geruch nach Caramel verbreitend und mit Flamme brennend; es reducirt kalische Kupferlösung.

Buttersäure-Saccharid, $C_{14}H_{22}O_7$ $\left(\left.\begin{matrix}C_6\overset{''''}{H}_4\\(C_4H_7O)_2H_4\end{matrix}\right\}O_5 ?\right)$. — Es wird wie das vorige Saccharid dargestellt und von allen Sacchariden am leichtesten erhalten. Neutrales dickflüssiges Oel, löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser, schwach aromatisch riechend.

Stearinsäure-Saccharid, $C_{42}H_{78}O_7$ $\left(\left.\begin{matrix}C_6\overset{''''}{H}_4\\(C_{18}H_{35}O)_2H_4\end{matrix}\right\}O_5 ?\right)$. — Vgl. die Mannitanverbindung. — Feste, dem Stearin gleichende Verbindung, die unter dem Mikroskop körnig erscheint, sich in Alkohol und Aether, aber nicht in Wasser löst.

Saccharo-Biweinsäure, $C_{14}H_{18}O_{15}$ $\left[\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H_4\\C_6\overset{''''}{H}_4\end{matrix}\right\}O_5\\ \qquad ?\\ \left.\begin{matrix}(C_4\overset{''}{H}_4O_4)_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2\end{matrix}\right]$. — Rohrzucker wird mit Weinsäure 15 bis 20 Stunden auf 120° erhitzt und das Calciumsalz, wie beim Mannit (S. 572) beschrieben ist, dargestellt. Dasselbe ist nach dem Trocknen bei 110° $C_{14}H_{16}Ca_2O_{15} + H_2O$ zusammengesetzt.

Saccharo-Tetraweinsäure, $C_{22}H_{26}O_{25}$ $\left[\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H_2\\C_6\overset{''''}{H}_4\end{matrix}\right\}O_5\\ \qquad ?\\ \left.\begin{matrix}(C_4\overset{''}{H}_4O_4)_4\\H_4\end{matrix}\right\}O_4\end{matrix}\right]$. — Sie wird aus Traubenzucker und Weinsäure dargestellt und liefert ein Calciumsalz, das bei 110° getrocknet $C_{22}H_{22}Ca_4O_{25} + 2\,H_2O$, ein Magnesiumsalz, das bei derselben Temperatur getrocknet $C_{22}H_{22}Mg_4O_{25} + 4\,Mg_2O + 5\,H_2O$ zusammengesetzt ist.

Aethyl-Saccharid, $C_{10}H_{18}O_5$ $\left(\left.\begin{matrix}C_6\overset{''''}{H}_4\\(C_2H_5)_2H_4\end{matrix}\right\}O_5 ?\right)$. — Rohrzucker wird mehrere Stunden mit Bromäthyl und Kali auf 100° erhitzt, der Inhalt des Rohrs mit Aether extrahirt, der ätherische Auszug verdunstet und der Rückstand im Vacuum getrocknet. — Angenehm riechendes, ziemlich gefärbtes Oel, das sich kaum in Wasser löst und in höherer Temperatur zersetzt.

Malzzucker. — Aus Stärkekleister soll bei Einwirkung der Diastase ein von dem Traubenzucker in einigen Eigenschaften abweichender Zucker entstehen; er soll etwas schwerer löslich in Weingeist sein, als jener, die spec. Drehkraft $[\alpha] = + 159^0,6$ besitzen und bei Behandlung mit Säuren in gewöhnlichen Traubenzucker übergehen. Wahrscheinlich hat man ein Gemenge von 1 Traubenzucker und 2 Dextrin unter Händen gehabt, welches sich aus Stärkekleister (s. Stärke) und Diastase bildet, denn es ist nicht angegeben, dass die Ablenkung an der aus den Krystallen dargestellten Lösung beobachtet ist.

Der aus mehreren thierischen Producten bei Behandlung mit Säuren sich bildende Zucker scheint Traubenzucker zu sein: die wie Cellulose zusammengesetzte Substanz, welche einen Bestandtheil niederer Thiere ausmacht (Tunicin), wird bei mehrwöchentlichem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure nicht, wohl aber beim Zertheilen derselben in kalter concentrirter Schwefelsäure, Eintropfen der Lösung in das hundertfache Gewicht kochendes Wasser und einstündigem Kochen in Zucker übergeführt. (Berthelot, Ann. de Chim. et de Phys. 1859, 56, 149.) Nach demselben Chemiker liefert Chitin bei gleicher Behandlung, nach Städeler (Ann. 111, 21) schon nach zwölfstündigem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. Säure und 4 Vol. Wasser) Zucker. — Die hyalinen Knorpel — Rippenknorpel, Luftröhrenknorpel — liefern beim Kochen mit concentrirter Salzsäure Zucker. (Boedeker, Ann. 117, 111.)

Glycogen, $\text{Є}_6 H_{10} \Theta_5$. — Dieser Stoff wurde zuerst von Bérnard (Jahresber. 1857, 552; vgl. auch Kekulé, Jahresber. 1858, 570) aus der Leber isolirt. Eine frische, noch warm zerschnittene Leber wird in kochendes Wasser gebracht, nach einstündigem Kochen ausgepresst und der Auszug nach dem Erkalten mit Eisessig vermischt; der Niederschlag wird durch halbstündiges Kochen mit Kalilauge von stickstoffhaltigen Substanzen und durch wiederholtes Lösen in starker Essigsäure und Fällen mit Alkohol von den Aschenbestandtheilen befreit. — Das Glycogen ist weiss, stärkemehlartig, geruch- und geschmacklos, liefert mit Wasser eine opalisirende Lösung, ist unlöslich in Alkohol, wird durch Indigo dunkelviolett oder hell braunroth gefärbt und aus der wässrigen Lösung durch basisch essigsaures Blei und Thierkohle gefällt. Es reducirt nicht die kalische Kupferlösung, wird auch nicht durch Hefe in Gährung versetzt, wird aber durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren, durch Diastase, Speichel u. s. w. in Traubenzucker verwandelt.

§. 287. Fruchtzucker, $\text{Є}_6 H_{12} \Theta_6$. — Dieser noch wenig untersuchte Zucker findet sich im Honig, in den sauren Fruchtsäften und entsteht aus dem Rohrzucker (zugleich mit Traubenzucker) bei der Behandlung mit verdünnten Säuren oder Hefe (vergl. modificirten Rohrzucker). Endlich soll der Inulinzucker Fruchtzucker sein. — Der Saft von Stachelbeeren, Kirschen u. s. w. wird mit Kreide neutralisirt, filtrirt, das Filtrat mit Eiweiss gekocht und die geklärte Flüssigkeit im Wasserbade verdunstet. — Nach dem Trocknen bei 100^0 ist der Fruchtzucker eine glasige, dem Gummi gleichende, zerfliessliche Masse, die sich leicht in gewöhnlichem Weingeist, nicht in absolutem Alkohol und Aether löst. — Seine Lösung lenkt die Polarisationsebene nach links, $[\alpha] = -106^0$ bei 14^0; in höherer Temperatur ist das Rotationsvermögen bedeutend geringer.

Er wird durch Hefe direct in Gährung versetzt und verhält sich gegen Kupferlösung wie Traubenzucker.

Vielleicht hat man unter dem Namen Fruchtzucker mehrere isomerische Zuckerarten zusammengefasst.

§. 288. Sorbin, $C_6H_{12}O_6$. — Es wurde 1852 von Pelouze (Ann. 83, 47) im Vogelbeerensafte gefunden. — Der ausgepresste Saft von Vogelbeeren, die Ende September gesammelt waren, wurde 13 bis 14 Monate in Steingutschüsseln sich selbst überlassen, die klare Flüssigkeit von den Vegetationen und Niederschlägen abgegossen und zur Syrupsconsistenz verdunstet, worauf sich braune Krystalle des Sorbins abschieden, die nach zweimaligem Umkrystallisiren unter Zusatz von Thierkohle rein waren.

Das Sorbin bildet süssschmeckende, farblose, durchsichtige, harte rhombische Oktaeder, von 1,654 spec. Gew. bei 15°, die in der Hälfte ihres Gewichts Wasser, wenig in kochendem, kaum in kaltem Alkohol löslich sind, beim Erhitzen schmelzen, auf brennende Kohle geworfen den Geruch nach gebranntem Zucker verbreiten und bei anhaltendem Erhitzen auf 150° bis 180° in Sorbinsäure übergehen. Die Lösung lenkt die Polarisationsebene nach links $[\alpha] = -46^0,9$ und ändert ihr Rotationsvermögen beim Erwärmen oder Stehen der Lösung nicht, lässt sich durch Bierhefe nicht in Gährung bringen, auch nicht nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (wobei das Sorbin unverändert bleibt), liefert aber, nach Berthelot, mit Kreide und Käse längere Zeit bei 40° stehen gelassen etwas Weingeist, viel Milchsäure und auch Buttersäure. — Von Salpetersäure wird das Sorbin in Oxalsäure verwandelt, beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure wird es verkohlt, Alkalien färben selbst die verdünnten Lösungen gelb und verbreiten den Geruch nach Caramel, Baryt und Kalk, lösen sich ziemlich reichlich und die Lösung färbt sich in der Wärme gelb und giebt einen flockigen Niederschlag. Bleioxyd wird von heisser Sorbinlösung mit gelber Farbe aufgenommen. Basisch essigsaures Blei bringt erst nach Zusatz von Ammoniak einen Niederschlag hervor; Kupferoxydhydrat löst sich mit blauer Farbe und die Lösung scheidet allmälig Kupferoxydul ab und aus einer kalischen Kupferlösung wird schon in der Kälte Kupferoxydul gefällt.

Das Sorbin bildet beim Erhitzen mit Weinsäure eine eigenthümliche Säure (Berthelot).

Die Sorbinsäure, welche beim Erhitzen des Sorbins auf 150° bis 180° entsteht, wird durch Lösen des dunkelrothen Rückstandes in Alkalien und Fällen mit einer Säure als dunkelrothe, amorphe Masse gewonnen, die in Wasser, Alkohol und schwachen Säuren unlöslich, in Alkalien mit Sepiafarbe löslich ist; die Salze der alkalischen Erden und Metalle bringen in den alkalischen Lösungen der Sorbinsäure gefärbte Niederschläge hervor.

§. 289. Quercitrinzucker, $C_{12}H_{24}O_{12} + 3H_2O$. — Er wurde von Rigaud (Ann. 90, 295) durch Kochen des Quercitrins mit verdünnter Schwefelsäure, Abfiltriren des abgeschiedenen Quercitrins, Neutralisation des Filtrats mit kohlensaurem Barium, Verdunstung desselben im Wasserbade, Entfärbung des wieder aufgelösten Rückstandes mit Thierkohle und nochmalige Abdampfung der Lösung im Wasserbade als hellgelber Syrup erhalten, der beim Stehen über Schwefelsäure zu einer krystallisirten Masse erstarrte.

Er schmeckt süsser als Traubenzucker, entwickelt beim Abdampfen seiner Lösung den Geruch nach gebranntem Zucker, reducirt so viel Kupferoxydul aus der kalischen Kupferlösung wie Traubenzucker (beide $C_6H_{12}O_6$ genommen) und wirkt nicht auf polarisirtes Licht.

§. 290. Mannit, $C_6H_{14}O_6$. — Er wurde 1806 von Proust entdeckt und seine Zusammensetzung 1834 von Liebig (Ann. 9, 25) festgestellt; später wurde er vorzüglich von Favre (Ann. de Chim. et de Phys. [3.] 11, 72), Knop und Schnedermann (Ann. 49, 243) und zuletzt von Berthelot (Ann. de Chim. et de Phys. 1856, 47, 297) untersucht. — Man kann den Mannit als einen sechssäurigen Alkohol betrachten und seine rationelle Formel $\left.\begin{matrix}\overset{VI}{C_6H_8}\\ H_6\end{matrix}\right\}O_6$ schreiben. Bei vielen Metamorphosen verliert er ein Molecül Wasser und verwandelt sich in Mannitan, $C_6H_{12}O_5$, welches sich wie ein viersäuriger Alkohol verhält: $\left.\begin{matrix}\overset{VI}{C_6H_8}\\ H_4\end{matrix}\right\}O_5$. — Endlich ist einmal von Berthelot eine durch Abgabe von 2 Mol. Wasser entstehende Verbindung beobachtet: Mannid, $C_6H_{10}O_4$.

Die Verbindungen, die aus Mannit und den Säuren unter Abgabe von Wasser entstehen, betrachtet Berthelot — der sie vorzugsweise untersuchte — nicht als Mannit-, sondern als Mannitanverbindungen, weil bei Zerlegung derselben mit Alkalien Mannitan abgeschieden wird und dieses sich auch wieder mit den Säuren zu den ursprünglichen Verbindungen vereinigt; (die Verbindungen, bei deren Bildung 6 Mol. Säure auf 1 Mol. Mannit einwirkten — der Hexastearinsäure-, Hexabenzoesäure-, Hexasalpetersäureäther und die Mannitweinsäure —, scheinen für die Existenz eigentlicher Mannitäther zu sprechen und sind auch im Folgenden als solche behandelt).

Mannit, $\left.\begin{matrix}\overset{VI}{C_6H_8}\\ H_6\end{matrix}\right\}O_6$. — Er findet sich in sehr vielen Pflanzen. In dem ausgeschwitzten Safte einiger Fraxinusarten (der Manna) und Obstbäume, in der Sellerie, in Pilzen, Algen u. s. w. Aus Rohr- und Traubenzucker entsteht er bei der Gährung, besonders bei der sogenannten schleimigen Gährung und der Propionsäuregährung (Strecker, Ann. 92, 80).

Zur Darstellung aus der Manna wird diese in ihrem halben Gewicht Wasser gelöst, mit Eiweiss geklärt und siedendheiss durch einen wollenen Spitzbeutel colirt. Die beim Erkalten erstarrte Masse wird mit dem Spatel und den Händen zu einem gleichmässigen Brei verarbeitet, auf reiner Leinwand abtropfen gelassen, stark gepresst und aus der Mutterlauge durch Eindampfen u. s. w. noch mehr gewonnen. Der abgepresste Mannit wird mit Wasser zum dicken Brei angerührt, abtropfen gelassen, wieder gepresst, in 6 bis 7 Th. kochendem Wasser gelöst und die Lösung mit Thierkohle entfärbt, welche darauf beim Erkalten und Eindampfen schöne farblose Krystalle liefert (Ruspini, Ann. 65, 204). — Kleinere Mengen Mannit werden aus der Manna durch Ausziehen mit kochendem Weingeist und Umkrystallisiren rein erhalten. — Ausgegohrner Runkelrübensaft wird verdunstet, durch Zusatz von Weingeist von den gummigen Thei-

len befreit und die weingeistige Lösung zur Krystallisation verdunstet (Kirchner, Ann. 31, 337).

Der Mannit krystallisirt in sehr feinen, seideglänzenden, häufig sternförmig gruppirten Prismen, die schwach süss schmecken und deren Lösung optisch unwirksam ist. 100 Th. Wasser lösen bei 18°: 15,6, bei 23°: 18,5; 100 Th. Weingeist von 0,898 spec. Gew. lösen bei 15°: 1,2 und 100 Th. absoluter Alkohol bei 14°: 0,07 Th. Mannit; in Aether ist er unlöslich. Er schmilzt bei 160° bis 165° zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt; bei lang dauerndem Schmelzen sublimirt eine geringe Menge, bei 200° geräth er ins Kochen und liefert etwas Wasser und Mannitan, bleibt aber zum grössten Theil selbst bei 250° unverändert und zersetzt sich erst in höherer Temperatur unter Aufblähen und Hinterlassung von Kohle.

Der Mannit wird beim Kochen mit Kalilauge nicht verändert, entwickelt beim Schmelzen mit Kalihydrat Wasserstoff und bildet ameisensaures, essigsaures und propionsaures Kalium; bei der Destillation mit gebranntem Kalk scheint Aceton zu entstehen. Er verhindert die Fällung einer Kupferlösung durch Kali, aber beim Kochen scheidet sich kein Kupferoxydul aus, selbst dann nicht, wenn er vorher mit verdünnter Schwefelsäure gekocht wurde. Aus Gold- und Silberlösung fällt er in der Wärme die Metalle. — Mannit wird von kochender Salpetersäure zuerst in Zuckersäure, dann in Oxalsäure verwandelt; rauchende Salpetersäure oder eine Mischung derselben mit Schwefelsäure bilden Salpetersäure-Mannitäther. Mit concentrirter Schwefelsäure entstehen Mannitschwefelsäuren. Mit rauchender Salzsäure mehrere Tage gekocht wird Mannitan gebildet, mit derselben Säure in verschlossenen Gefässen auf 100° erhitzt entsteht Mannitanbichlorür.

Der Mannit scheidet beim Erwärmen mit Jodphosphor Kohle in reichlicher Menge ab, liefert Spuren eines brennbaren Gases und ein Oel in geringer Menge, das keinen constanten Siedepunkt besitzt, sich bei der Destillation unter Abscheidung von Jod zersetzt und ausser anderen Producten Jodmethylen enthält (Butlerow, Centralbl. 1857, 393. Ann. 111, 247).

Mehrere Wochen mit Wasser, Kreide, Käse und anderen Proteinstoffen einer Temperatur von 40° ausgesetzt, liefert der Mannit Alkohol (13 bis 33 Proc.), Kohlensäure, Wasserstoff, Milchsäure, Buttersäure und Essigsäure; die Bildung von Zucker, Glycerin, Fetten und Hefe konnte nicht beobachtet werden (Berthelot, Ann. de Chim. et de Phys. 1857, 50, 334).

Ueberlässt man eine Mannitlösung mit zerschnittenem Gewebe der Testikel von Menschen oder Thieren mehrere Wochen oder Monate sich selbst, bis sie alkalische Kupferlösung reducirt, nimmt dann das Gewebe heraus und bringt es nach dem Auswaschen wiederum in eine Mannitlösung, so bildet sich immer eine gewisse Menge Zucker. Der letztere gleicht dem Fruchtzucker: er krystallisirt nicht, löst sich leicht in Wasser und wässrigem Weingeist, bräunt sich unter Einfluss der Alkalien, reducirt die kalische Kupferlösung, geräth mit Hefe unmittel-

bar in weinige Gährung und lenkt das polarisirte Licht nach links ab (Berthelot, Ann. de Chim. et de Phys. 1857, 50, 369).

Eine concentrirte Mannitlösung löst den Kalk reichlich auf, beim Kochen der Lösung entsteht ein Niederschlag.

Verbindungen des Mannits mit Kalk, Baryt und Strontian sind von Ubaldini (Ann. de Chim. et de Phys. 1859, 57, 213) dargestellt: In einer verschlossenen Flasche lässt man unter häufigem Umschütteln 200 Gr. Mannit, 66 Gr. Kalkhydrat und 660 Gr. Wasser zwei Tage stehen und fällt die Lösung mit dem drei- bis vierfachen Volum Weingeist; man löst den flockigen Niederschlag in Wasser, fällt wieder mit Weingeist, wiederholt diese Operation noch einmal und trocknet den Niederschlag zuerst im Vacuum, dann in einem Strom trockner und kohlensäurefreier Luft bei 120⁰. — Die so dargestellte Verbindung — $Є_6 H_{14} Θ_6, Ca_2 Θ$ — löst sich leicht in Wasser, scheidet sich aus der concentrirten Lösung beim Erwärmen auf 85⁰ bis 90⁰ vollständig aus und trübt sich beim Aufbewahren im verschlossenen Gefäss bei gewöhnlicher Temperatur. Die durch Erwärmen coagulirte Lösung wird beim Abkühlen schon bei 50⁰ wieder vollkommen flüssig. Der durch Weingeist entstandene nur über Schwefelsäure in der Kälte getrocknete Niederschlag enthält noch $2 H_2 Θ$. — Wird die auf angegebene Art dargestellte Mannitkalklösung neben Schwefelsäure verdunstet, so fällt erst Mannit mit wenig Kalk, dann eine weisse krystallinische Verbindung, $2 Є_6 H_{14} Θ_6, Ca_2 Θ$ (bei 120⁰ getrocknet). — Die auf ähnliche Weise mit Baryt dargestellte und mit Weingeist gefällte Verbindung $Є_6 H_{14} Θ_6, 2 Ba_2 Θ + 5 H_2 Θ$ ist eine durchsichtige, dickflüssige Masse, die sich über 100⁰ aufbläht, fest wird und bei 160⁰ das Krystallwasser verliert; die Lösung coagulirt beim Erhitzen über 60⁰. — Die Strontianverbindung, $2 Є_6 H_{14} Θ_6, Sr_2 Θ + 8 H_2 Θ$ (bei 100⁰ getrocknet), verliert bei 160⁰ das Krystallwasser und gleicht der Barytverbindung.

Die Bleiverbindung, $Є_6 H_{10} Pb_4 Θ_6$, scheidet sich in kleinen Blättchen auf Zusatz von Mannitlösung zu einer im Ueberschuss gehaltenen heissen ammoniakalischen Bleizuckerlösung ab und wird beim Waschen mit Wasser zersetzt.

Mannitan, $\left.\begin{matrix} \overset{VI}{Є_6 H_8} \\ H_4 \end{matrix}\right\} Θ_5$ (Berthelot, Ann. de Chim. et de Phys. 1856, 47, 297). — Zur Darstellung desselben können verschiedene Methoden benutzt werden: Stearinsäure-Mannitanäther wird mit Wasser einige Stunden auf 240⁰ erhitzt, die wässrige Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne gebracht und dem Rückstande mit absolutem Weingeist das Mannitan entzogen. — Essigsäure-Mannitanäther wird mit Barytwasser auf 100⁰ bis zur vollständigen Verseifung erhitzt, der überschüssige Baryt mit Schwefelsäure entfernt, die filtrirte Flüssigkeit im Wasserbade verdunstet und aus dem Rückstande durch mehrmaliges Ausziehen mit absolutem Weingeist und Verdunsten des Auszugs das Mannitan gewonnen. — Die Lösung des Benzoesäure-Mannitanäthers in absolutem Weingeist wird nach dem Vermischen mit etwas rauchender Salzsäure 8 bis 10 Tage stehen gelassen, dann mit Wasser verdünnt, das Filtrat im Wasserbade verdunstet, mit Aether der Rückstand gewaschen, das darin Unlösliche mit feuchtem Silberoxyd behandelt, filtrirt und dem zur Trockne gebrachten Filtrat mit absolutem Alkohol das Mannitan entzogen. — Mannit wird einige Minuten in einer Porzellanschale auf 200⁰ erhitzt, darauf in Wasser gelöst und der grösste Theil des noch unveränderten Mannits durch Krystallisation entfernt; die letzten Mutterlaugen werden im Wasserbade zur Trockne gebracht, mit absolutem Alkohol ausgezogen und die verdunsteten und einige Stunden bei 100⁰ mit Bleioxyd digerirten Auszüge nochmals mit absolutem Alkohol behandelt; diese Auszüge werden nach dem Vermischen mit Wasser mit Schwefelwasserstoff von etwas Blei befreit, wieder im Wasserbade verdunstet und ihnen endlich das Mannitan mit absolutem Alkohol entzogen. — Im langhalsigen Kolben kocht man eine Lösung des Mannits in rauchender Salzsäure 60 Stunden, verdampft im Wasserbade, digerirt mit Bleioxyd, löst in Alkohol, fällt mit Schwefelwasserstoff und löst den beim Verdampfen gewonnenen Rückstand in absolutem Alkohol; aus dieser

Lösung scheidet sich noch Mannit ab, nach dessen Entfernung die Lösung verdunstet, der Rückstand mit Aether gewaschen und nochmals in absolutem Alkohol gelöst wird. — Die Lösung des Mannits in Weingeist und Salzsäure wird 60 Stunden auf 100° erhitzt, nach dem Oeffnen der Röhren die wässrige Schicht im Wasserbade verdunstet und der Rückstand wie vorhin beschrieben gereinigt.

Das Mannitan ist eine syrupartige, schwach süss schmeckende, neutrale Substanz, die in der Regel etwas gefärbt ist; es ist leicht löslich in Wasser und absolutem Alkohol, unlöslich in Aether, scheint sich schon bei 140° etwas zu verflüchtigen, verbreitet beim Erhitzen an der Luft den Geruch nach Caramel und verbrennt mit Hinterlassung von etwas Kohle. An feuchter Luft zerfliesst das Mannitan und verwandelt sich sehr allmälig in Mannit; schneller erfolgt diese Umwandlung beim Kochen der wässrigen Lösung mit Bleioxyd oder Barythydrat, oder wenn die Lösung in einer Mischung von Weingeist und Salzsäure sich selbst überlassen bleibt. — Mit concentrirter Schwefelsäure auf 100° erhitzt bildet das Mannitan eine sehr beständige sogenannte gepaarte Schwefelsäure, deren Bariumsalz löslich in Wasser ist. Mit Stearinsäure oder Benzoesäure auf 250° erhitzt entstehen dieselben zusammengesetzten Aether, wie aus dem Mannit.

Mannid, $C_6H_{10}O_4\left(\left.\begin{matrix}\overset{VI}{C_6H_8}\\ H_2\end{matrix}\right\}O_4\right)$, ist einmal von Berthelot beim Erhitzen des Mannits mit Buttersäure auf 200° bis 250° in zugeschmolzenen Röhren erhalten. Nach dem Abgiessen der Buttersäure enthaltenden Schicht blieben Krystalle von Mannit in den Röhren, die mit einer flüssigen Substanz imprägnirt waren; diese wurden in Wasser gelöst, zur Trockne gebracht, der Rückstand mit absolutem Alkohol behandelt, die Lösung verdunstet, mit Aether gewaschen, nochmals in absolutem Alkohol gelöst u. s. w. — Das Mannid ist ein kaum süssschmeckender Syrup, der in Wasser und absolutem Alkohol leicht löslich ist, an feuchter Luft zerfliesst und sich allmälig wieder in Mannit verwandelt. Beim Erhitzen mit Benzoesäure auf 200° scheint Benzoesäure-Mannitanäther zu entstehen; beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf 100° entsteht Mannitanbischwefelsäure.

Salpetersäure-Mannitäther (Nitromannit). — Eine von Svanberg und Staaf (Svanberg's Jahresber. 1849, 360) analysirte Verbindung scheint $\left.\begin{matrix}C_6H_8\\(NO_2)_4\end{matrix}\right\}O_5$ zusammengesetzt gewesen zu sein, während aus Strecker's Untersuchungen (Ann. 73, 59) sich die Formel $\left.\begin{matrix}C_6H_8\\(NO_2)_6\end{matrix}\right\}O_6$ ergiebt. — Der Salpetersäure-Mannitäther wurde 1847 von Flores Domonte und Menard entdeckt, ferner von Sobrero (Ann. 64, 397), Strecker (l. c.), A. und W. Knop u. e. A. untersucht.

In einer Reibschale wird 1 Th. feingepulverter Mannit mit wenig Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. bis zur Lösung gerieben und dann nach und nach $4^1/_2$ Th. Salpetersäure und $10^1/_2$ Th. concentrirter Schwefelsäure zugesetzt; die breiartig gewordene Masse wird mit mehreren Volumen Wasser vermischt, der Salpetersäure-Mannitäther abfiltrirt, abgepresst und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. — Feine verfilzte, seidenartig glänzende Nadeln, nicht in Wasser, schwer in kaltem Weingeist, leicht in kochendem Weingeist und Aether löslich; sie schmelzen beim vorsichtigen Erhitzen, erstarren beim Erkalten wieder krystallinisch, zersetzen sich beim schnellen Erhitzen mit schwacher Explosion, verpuffen nicht beim Zerreiben im

Mörser, dagegen mit grosser Heftigkeit beim Daraufschlagen mit einem Hammer. — Der Salpetersäure-Mannitäther scheint sich bei langem Aufbewahren etwas zu zersetzen.

Er wird von verdünnter Schwefelsäure nicht verändert, löst sich leicht in der concentrirten Säure und diese Lösung entwickelt reichlich rothe Dämpfe, wenn man Kupferfeile und wenig Wasser hinzusetzt. Verdünnte Kalilauge ist ohne Einwirkung, concentrirte löst ihn in der Siedhitze mit brauner Farbe und alkoholische Kalilösung schon in der Kälte unter denselben Erscheinungen. — Schwefelammonium und essigsaures Eisen(oxydul) regeneriren aus dem Salpetersäure-Mannitäther Mannit.

Mannitschwefelsäure. — Favre (Ann. de Chim. et de Phys. [3.] 11, 71) erhielt beim Lösen des Mannits in concentrirter Schwefelsäure, Verdünnen mit Wasser, Neutralisation mit Kreide, Fällung des Filtrats mit essigsaurem Blei und Versetzen der wieder filtrirten Flüssigkeit mit dreibasisch essigsaurem Blei einen in Wasser unlöslichen, in verdünnten Säuren leicht löslichen Niederschlag von der Zusammensetzung $C_6H_{10}Pb_2S_2O_{11} + 3Pb_2O$; die mit Schwefelwasserstoff daraus abgeschiedene Säure lässt sich im Vacuum concentriren, wird aber beim Sieden der Lösung unter Freiwerden von Schwefelsäure zersetzt. — Berthelot (Ann. de Chim. et de Phys. [3.] 47, 336) vermischte die mit Kreide gesättigte Lösung des Mannits in Schwefelsäure mit Weingeist und fällte das Filtrat mit weingeistiger Bleizuckerlösung; der Niederschlag war $C_6H_{10}Pb_2S_2O_{11} + 5Pb_2O$ zusammengesetzt. — Knop und Schnedermann (Ann. 51, 132) lösten Mannit in Schwefelsäure, sättigten nach dem Verdünnen mit Wasser mit kohlensaurem Barium und erhielten bei vorsichtigem Verdunsten des Filtrats krystallinische Körner des Bariumsalzes, $C_6H_{11}Ba_3S_3O_{15}$, welches Weingeist aus der Lösung als krystallinisches Pulver fällte; die übrigen daraus durch wechselseitige Zersetzung dargestellten Salze zersetzten sich beim Verdunsten ihrer Lösung leicht unter Bildung schwefelsaurer Salze.

Mannitphosphorsäure bildet sich beim Erhitzen des Mannits mit syrupdicker Phosphorsäure auf 150°; die nach dem Verdünnen mit Wasser mit Kreide neutralisirte und filtrirte Flüssigkeit setzt auf Zusatz von Weingeist einen gelatinösen Niederschlag von mannitphosphorsaurem Calcium in geringer Menge ab. (Berthelot.)

Ein Ameisensäure-Mannitanäther, $\left(\left.\begin{matrix}C_6H_8\\(CH_3O)_2H_2\end{matrix}\right\}O_5?\right)$, wurde von Knop durch Erhitzen des Mannits mit krystallisirter Oxalsäure auf 110° — welche Temperatur man allmälig auf 95° fallen lässt und dabei mehrere Stunden erhält — unter Kohlensäure- und Ameisensäureentwickelung als syrupdicke Masse gewonnen; sie wird beim Erkalten fest, löst sich leicht in Alkohol, zerlegt sich aber bald in dieser Lösung in Mannit und Ameisensäure; beim Kochen mit Wasser und kohlensauren Salzen entsteht eine Lösung, die beim Abdampfen Mannit und ameisensaures Salz liefert. — Nach van Bemmelen (Kopp, Jahresber. 1858, 436) entsteht bei gelindem Erhitzen des Mannits mit Oxalsäure Mannitan-Oxalsäure, deren Calciumsalz in Wasser löslich ist, durch Alkohol aber gefällt wird; bei stärkerem Erhitzen entweicht Ameisensäure und im Rückstande bleiben Mannitan und Mannitan-Oxalsäure.

Biessigsäure-Mannitanäther, $\left.\begin{matrix}C_6H_8\\(C_2H_3O)_2H_2\end{matrix}\right\}O_5$. — Mannit und Eisessig werden in zugeschmolzenen Röhren 20 Stunden auf 200° bis 220° erhitzt. Der Inhalt der Röhren wird mit einer concentrirten Sodalösung neutralisirt, ein Stückchen Kali zugefügt und wiederholt mit Aether geschüttelt, der nach dem Abgiessen und Verdunsten im Vacuum den Biessigsäure-Mannitanäther hinterlässt. — Bitterschmeckende, neutrale, syrupartige Flüssigkeit, in der Kälte geruchlos, beim Erwärmen eigenthümlich riechend; sie löst sich in Wasser, Wein-

geist und Aether, nicht in Schwefelkohlenstoff, verflüchtigt sich beim Erhitzen auf dem Platinblech fast ohne Zersetzung, wird von Barytwasser bei 100⁰ langsam in essigsaures Barium und Mannitan und von einer Mischung von rauchender Salzsäure und Weingeist in einigen Tagen bei gewöhnlicher Temperatur in Essigäther und Mannitan umgewandelt. (Berthelot.)

Bibuttersäure-Mannitanäther, $\left.\begin{matrix}\text{Є}_6\text{H}_8\\(\text{Є}_4\text{H}_7\Theta)_2\text{H}_2\end{matrix}\right\}\Theta_5$. — Buttersäure wird mit Mannit 10 Stunden auf 200⁰ erhitzt, dann wie beim Essigsäure-Mannitanäther verfahren. Halbflüssiges Liquidum gemischt mit mikroskopischen Nadeln; in der Kälte geruchlos, beim Erwärmen schwach nach Butyrin riechend, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in Alkohol und Aether; auf dem Platinblech erhitzt verflüchtigt sich ein grosser Theil unzersetzt. Gegen Barytwasser und eine Mischung von Salzsäure und Weingeist verhält sich diese Verbindung wie der Biessigsäure-Mannitanäther. (Berthelot.)

Tetrabuttersäure-Mannitanäther, $\left.\begin{matrix}\text{Є}_6\text{H}_8\\(\text{Є}_4\text{H}_7\Theta)_4\end{matrix}\right\}\Theta_5$. — Die vorige Verbindung wird mit überschüssiger Buttersäure auf 200⁰ bis 250⁰ erhitzt, oder gleiche Theile Mannit, Schwefelsäure und Buttersäure 8 Tage bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. — Farblose, neutrale, bittere, ziemlich bewegliche Flüssigkeit, löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. (Berthelot.)

Bipalmitinsäure-Mannitanäther, $\left.\begin{matrix}\text{Є}_6\text{H}_8\\(\text{Є}_{16}\text{H}_{31}\Theta)_2\text{H}_2\end{matrix}\right\}\Theta_5$. — Palmitinsäure und Mannit erhitzt man 15 bis 20 Stunden auf 120⁰, schmilzt die abgehobene Fettschicht im Wasserbade, fügt etwas Aether und überschüssiges Kalkhydrat hinzu, erhitzt damit 10 Minuten im Wasserbade und zieht die Masse mit kochendem Aether aus; der ätherische Auszug wird verdunstet. — Weisse, dem Palmitin ähnliche feste Masse, die aus ätherischer Lösung bei freiwilliger Verdunstung in mikroskopischen Krystallen anschiesst, sich nicht in Wasser löst, beim Erhitzen auf dem Platinblech fast ohne Zersetzung verdampft und von Wasser bei 240⁰ in Palmitinsäure und Mannitan zerlegt wird. (Berthelot.)

Tetrastearinsäure-Mannitanäther, $\left.\begin{matrix}\text{Є}_6\text{H}_8\\(\text{Є}_{18}\text{H}_{35}\Theta)_4\end{matrix}\right\}\Theta_5$. — Wird wie vorige Verbindung dargestellt und gleicht ihr sehr.

Hexastearinsäure-Mannitäther, $\left.\begin{matrix}\text{Є}_6\text{H}_8\\(\text{Є}_{18}\text{H}_{35}\Theta)_6\end{matrix}\right\}\Theta_6$. — Die vorige Verbindung wird mit überschüssiger Stearinsäure 20 bis 30 Stunden auf 220⁰ bis 250⁰ erhitzt und mit der Masse verfahren wie beim Bipalmitinsäure-Mannitanäther beschrieben ist. — Er gleicht dem Bistearinsäure-Mannitanäther. — Berthelot nimmt in dieser Verbindung $\text{H}_2\Theta$ weniger an und hält sie für eine Mannitanverbindung, die nach der Formel:

$$6\,\text{Є}_{18}\text{H}_{36}\Theta_2 + \text{Є}_6\text{H}_{12}\Theta_5 - 6\,\text{H}_2\Theta = \text{Є}_{114}\text{H}_{216}\Theta_{11}$$

entsteht.

Oelsäure-Mannitanäther, $\left.\begin{matrix}\text{Є}_6\text{H}_8\\(\text{Є}_{18}\text{H}_{33}\Theta)_2\text{H}_2\end{matrix}\right\}\Theta_5$. — Diese Verbindung wird wie die Palmitinsäureverbindung bereitet, nur muss man, um das in Aether lösliche ölsaure Calcium zu entfernen, die ätherische Lösung einige Minuten im luftleeren Raum kochen, wobei das ölsaure Calcium fällt und abfiltrirt werden kann. — Wachsartige Substanz, die in der Wärme leicht erweicht und stärker erhitzt zu einem gelblichen Liquidum schmilzt; beim Verdunsten der ätherischen Lösung im Vacuum bleibt eine schwarze Masse. (Berthelot.)

Monobernsteinsäure-Mannitanäther (Succino-Mannitan):

$$\left.\begin{matrix}\text{Є}_6\text{H}_8\\(\text{Є}_4\text{H}_4\Theta_2)\text{H}_2\end{matrix}\right\}\Theta_5.$$

— Entsteht nach van Bemmelen (Kopp, Jahresber. 1858, 435) beim mehr-

stündigen Erhitzen gleicher Molecüle Bernsteinsäure und Mannit auf 170⁰ und ist eine dunkelgraue, harte, geschmacklose, neutrale, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche Masse, die durch längeres Kochen mit Wasser und Bleioxyd zersetzt wird. — Wird das Gemenge von Bernsteinsäure und Mannit weniger stark erhitzt, so bildet sich eine saure, in Wasser lösliche Masse.

Mannitweinsäure, $\left.\begin{matrix}(\text{€}_4H_4\Theta_4)_6\\(\text{€}_6H_8)H_6\end{matrix}\right\}\Theta_{12}$. — Gleiche Gewichte Weinsäure und Mannit werden 5 Stunden auf 100^0 bis 120^0 erhitzt, wobei sich eine noch unreine Mannitweinsäure bildet, die aber zur Darstellung der Salze dienen kann.

Mannitweinsaures Calcium, $\left.\begin{matrix}(\text{€}_4H_4\Theta_4)_6\\(\text{€}_6H_8)Ca_6\end{matrix}\right\}\Theta_{12}+5H_2\Theta$. — Die unreine Mannitweinsäure wird mit dem vierfachen Volum Wasser verdünnt, in der Kälte mit Kreide neutralisirt und das Filtrat mit demselben Volum Weingeist vermischt, welcher das mannitweinsaure Calcium fällt; dieses wird mit verdünntem Weingeist gewaschen, wieder im Wasser gelöst, mehrmals mit Weingeist gefällt, ausgewaschen und diese Operationen dreimal wiederholt. — Das im Vacuum getrocknete mannitweinsaure Calcium ist eine weisse, pulverige Masse, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist und zerlegt sich beim Erhitzen mit Kalk und Wasser auf 100^0 langsam in Weinsäure, Mannit und wenig Mannitan; es verliert bei 140^0 $4H_2\Theta$. — Mannitweinsaures Magnesium:

$$\left.\begin{matrix}(\text{€}_4H_4\Theta_4)_6\\(\text{€}_6H_8)Mg_6\end{matrix}\right\}\Theta_{12},4Mg_2\Theta+29H_2\Theta.$$

Es wird dargestellt wie das Calciumsalz; es verliert bei 140^0 $29H_2\Theta$. (Berthelot.)

Monocitronensäure-Mannitanäther (Citro-Mannitan):

$$\left.\begin{matrix}\text{€}_6H_8\\(\text{€}_6H_5\Theta_4)H\end{matrix}\right\}\Theta_5.$$

— Beim Erhitzen gleicher Molecüle Mannit und Citronensäure auf 140^0 entsteht diese Verbindung, welche eine harte, hellgelbe, geschmacklose, in Wasser, Weingeist und Aether unlösliche Masse ist; sie zersetzt sich bei 170^0 und beim Kochen mit Alkalien. — Beim Erhitzen von 1 Mol. Mannit mit 2 Mol. Citronensäure auf 140^0 bis 150^0 bildet sich eine harte, hellgelbe, nicht mehr sauer reagirende, in Wasser erst bei längerem Kochen lösliche Masse, wahrscheinlich

$$\left.\begin{matrix}\text{€}_6H_8\\(\text{€}_6H_5\Theta_4)_2\end{matrix}\right\}\Theta_6+H_2\Theta$$

zusammengesetzt. — Wird Mannit mit Citronensäure weniger stark erhitzt, so bildet sich eine saure, in Wasser lösliche Verbindung. (van Bemmelen.)

Biäthylmannitan, $\left.\begin{matrix}\text{€}_6H_8\\(\text{€}_2H_5)_2H_2\end{matrix}\right\}\Theta_5$. — In einem zugeschmolzenen Rohr werden Mannit, Kali, etwas Wasser und Bromäthyl 30 bis 40 Stunden auf 100^0 erhitzt; nach dem Oeffnen des Rohrs wird der Inhalt mit Aether geschüttelt und die abgehobene ätherische Lösung im Wasserbade und Vacuum verdunstet. — Es bleibt eine farblose, syrupartige, bitter schmeckende, in Wasser unlösliche, in verdünntem Weingeist lösliche Flüssigkeit; sie verdunstet beim Erhitzen auf dem Platinblech ohne Rückstand, auch schon im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur etwas und liefert beim Erhitzen mit Buttersäure und Schwefelsäure Buttersäure-Aethyläther. (Berthelot.)

Mannitanbichlorür, $\left.\begin{matrix}\text{€}_6H_8\\Cl_2H_2\end{matrix}\right\}\Theta_3$. — Mannit wird 50 bis 60 Stunden mit dem zehn- bis funfzehnfachen Gewicht rauchender Salzsäure auf 100^0 erhitzt, der Inhalt des Rohrs darauf mit Potasche neutralisirt, mit Aether geschüttelt und die ätherische Lösung verdunstet. Der zurückbleibende Syrup setzt bei mehrwöchentlichem Verweilen im Vacuum wenige Krystalle ab, die nach dem Abpressen mehrmals aus Aether umkrystallisirt werden. — Das Mannitanbichlorür

bildet weisse, neutrale Nadeln, die bitter schmecken, beim Erwärmen nach Monochlorhydrin riechen, sich leicht in Alkohol und Aether lösen, beim Erhitzen schmelzen und sich dabei auf dem Platinblech ohne Rückstand verflüchtigen. (Berthelot.)

§. 291. Dulcit, $C_6H_{14}O_6$. — Diese mit dem Mannit isomere Substanz wurde 1850 und 1851 von Laurent (Ann. 76, 358; 80, 345) aus einer aus Madagascar stammenden Zuckerart von unbekannter Abkunft abgeschieden. Die nierenförmigen, krystallinischen Stücke des rohen Dulcits werden durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt und bilden dann sehr glänzende Prismen von schwach süssem Geschmack, die sich wenig in kochendem Weingeist lösen und daraus beim Erkalten wieder vollständig abscheiden; die Lösung ist optisch unwirksam. Der Dulcit schmilzt bei 182°, erstarrt wieder bei 181° und fängt bei 275° an sich ohne Schwärzung zu zersetzen; bei der Destillation hinterlässt er Kohle. (Jacquelin, Ann. 80, 345.) — Mit Wasser, Kreide und Käse mehrere Wochen bei 40° stehen gelassen, bilden sich Weingeist (bis zu 18 Proc.), Buttersäure und Milchsäure. (Berthelot.)

Der Dulcit wird von verdünnter Schwefelsäure nicht in Traubenzucker verwandelt, löst sich in concentrirter Schwefelsäure bei vorsichtigem Erwärmen unter Bildung einer sauren Verbindung, giebt beim Kochen mit Salpetersäure Schleimsäure und nach Carlet (Ann. 117, 143) auch Traubensäure, wird beim Kochen mit verdünnter Kalilauge nicht verändert, von concentrirter in einen nicht mehr krystallisirenden Syrup verwandelt und liefert beim Verdunsten mit Barytwasser kleine Prismen von der Zusammensetzung $C_6H_{14}O_6, Ba_2O + 7H_2O$. Bei anhaltender Einwirkung des Chlors auf die wässrige Lösung entsteht eine Säure. Die Dulcitlösung wird nicht von Bleisalzen gefällt und reducirt Gold- und Silbersalze in der Siedhitze nicht.

Dulcitan, $C_6H_{12}O_5$, entspricht dem Mannitan und kann wie dieses aus dem Dulcit gewonnen werden; es ist ein schwach süss schmeckender Syrup, der sich nicht in Aether, leicht in Wasser und Alkohol löst und bei 120° schon merklich verflüchtigt. — Mit den Säuren vereinigt sich der Dulcit oder das Dulcitan zu Verbindungen, die vollkommen den aus Mannit gewonnenen gleichen. (Vergl. Berthelot, Chim. org. fondée sur la synthèse T. II, 209.)

§. 292. Melampyrit, $C_6H_{14}O_6$ (?). — Von Hünefeld (Journ. f. prakt. Chem. 7, 233; 9, 47) entdeckt und später von Eichler (Centralbl. 1859, 522) untersucht. — Die Abkochung des Krautes von Melampyrum nemorosum wird mit Kalkmilch bis zur stark alkalischen Reaction versetzt, aufgekocht, filtrirt, bis auf ein kleines Volum eingedampft und mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction vermischt; beim Verdunsten und Erkalten krystallisirt Melampyrit heraus, der durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt wird. — Ausser in Melampyrum nemorosum findet sich der Melampyrit in Scrophularia nodosa und Rhinanthus crista galli.

Der Melampyrit krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, in der Regel zu Krusten vereinigten Rhomben, schmeckt schwach süss, besitzt

bei 15° das spec. Gew. 1,466, löst sich leicht in kochendem Wasser, in 25,5 Th. Wasser von 15°, in 1362 Th. Weingeist (0,825) von 15° und nicht in Aether. Er schmilzt bei 186°, erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch, bräunt sich bei 280° nur schwach und kocht beim Erhitzen auf dem Platinblech ohne starke Bräunung. Er ist nicht gährungsfähig, ist optisch unwirksam, reducirt nicht kalische Kupferlösung und bleibt beim Kochen mit Kalilauge oder verdünnter Schwefelsäure unverändert. — Der Melampyrit liefert mit Salpeterschwefelsäure Nitroverbindungen oder Salpetersäureäther, von welchen eine ölförmig, eine zweite krystallinisch und eine dritte pulverförmig ist. Mit Salpetersäure gekocht entsteht Schleimsäure. — In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Melampyrit unter Bildung eines sauren Aethers, dessen gummiähnliches, leicht lösliches Bariumsalz $C_6H_{11}Ba_3S_3O_{15}$ zusammengesetzt zu sein scheint; die concentrirte Melampyritschwefelsäure ist eine schwach gelbliche, syrupartige Flüssigkeit.

Mit den Basen geht der Melampyrit Verbindungen ein, von welchen die mit den Alkalien und alkalischen Erden in Wasser löslich sind. — Aus der mit Melampyrit vermischten weingeistigen Kalilösung setzen sich beim Stehen concentrisch gruppirte Nadeln einer Kaliumverbindung ab, die von der Kohlensäure der Luft zersetzt wird. Die Natriumverbindung wird ebenso erhalten. Die Bariumverbindung, $C_6H_{14}O_6, BaHO + 7H_2O$, erhält man in sechsseitigen Säulen, wenn man Barythydrat und Melampyrit in heissem Wasser auflöst. — Die Melampyritlösung giebt mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung einen weissen, mit ammoniakalischer Kupferlösung einen grauen Niederschlag, welche $C_6H_{14}O_6, 3Pb_2O$ und $C_6H_{14}O_6, 3Cu_2O$ zusammengesetzt zu sein scheinen. (Von Eichler ist für Melampyrit die Formel $C_{12}H_{15}O_{13}$ gegeben.)

§. 293. Inosit, Phaseomannit, $C_6H_{12}O_6 + 2H_2O$. — Dieser Zucker wurde 1850 von Scherer (Ann. 73, 322; 81, 375) in der Fleischflüssigkeit (vom Herzmuskel) entdeckt, von Cloetta (Ann. 99, 289) in der Lunge, Nieren, Milz, Leber und ausserdem in dem Harn eines an Morbus Brightii Leidenden, von Müller (Ann. 103, 140) im Gehirn nachgewiesen. — Vohl stellte 1856 (Ann. 99, 125; 101, 50; 105, 330) aus dem Safte der unreifen Bohnen (Phaseolus vulgaris) einen Zucker dar, den er zuerst Phaseomannit nannte, später aber als identisch mit dem Inosit erkannte. — Die Mutterlauge der Fleischflüssigkeit, aus welcher das Kreatin auskrystallisirt ist, wird mit verdünnter Schwefelsäure zur Fällung des Bariums vermischt, dann zur Entfernung flüchtiger Säuren und Milchsäure mehrere Mal mit Aether geschüttelt und die unter dem Aether stehende Flüssigkeit mit Alkohol bis zur anfangenden Trübung versetzt. Beim Stehen krystallisirt fast alles schwefelsaure Kalium heraus, auf Zusatz neuer Mengen Alkohol schiesst ein Gemenge von schwefelsaurem Kalium und Inosit an, welcher letzterer ausgelesen und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus warmem Wasser gereinigt wird. — Unreife grüne Bohnen werden zerschnitten, in einen Presssack gegeben, ½ Stunde in siedendes Wasser gesetzt und stark ausgepresst. Der wässrige Auszug wird im Wasserbade zum Syrup verdunstet und mit starkem Weingeist bis zu bleibender Trübung vermischt, worauf nach einigen Tagen Krusten des Inosits anschiessen, die durch Auflösen in heissem Wasser, Entfärbung mit Thierkohle und freiwilliges Verdunsten der Lösung vollständig gereinigt werden.

Grosse, wasserhelle, süss schmeckende rhombische Tafeln oder Prismen, die dem Gypse gleichen, an trockner Luft verwittern, bei

100⁰ und im Vacuum über Schwefelsäure das Krystallwasser vollständig verlieren, in höherer Temperatur (über 210⁰) ohne Zersetzung schmelzen und bei noch stärkerem Erhitzen sich unter Verbreitung des Geruchs nach verbranntem Zucker zersetzen; ihr spec. Gew. ist bei + 5⁰ = 1,1154. 6 Th. Wasser von 19⁰ lösen 1 Th. Inosit und beim Gefrieren der Lösung oder Abdampfen in Siedhitze scheiden sich Krystalle des wasserfreien Inosits ab; in absolutem Alkohol und Aether ist er nicht, in starkem Weingeist schwierig löslich. Die Lösung lenkt nicht die Polarisationsebene ab, geht mit Hefe nicht in weinige Gährung, wird aber in Berührung mit Käse und Kreide rasch in Milchsäure und Buttersäure verwandelt; kalische Kupferlösung wird nicht von ihr reducirt. Verdünnte Säuren und Alkalien lassen den Inosit auch in der Siedhitze unverändert, concentrirte Schwefelsäure löst ihn in der Kälte und bei 100⁰ tritt Färbung ein, beim Eindampfen mit verdünnter Salpetersäure bildet sich Oxalsäure und eine purpurrothe, flockige Masse, concentrirte Salpetersäure verwandelt ihn in Salpetersäure-Inosität her.

Zur Erkennung des Inosits dampft man ihn mit etwas Salpetersäure auf dem Platinblech bis fast zur Trockne, übergiesst den Rückstand mit etwas Ammoniak und Chlorcalcium und verdunstet wieder, es zeigt sich dann eine lebhaft rosenrothe Färbung. Auch das Verhalten gegen basisch essigsaures Blei ist charakteristisch: dieses bildet in der Kälte erst nach längerer Zeit, beim Erwärmen sogleich eine wasserklare, durchsichtige Gallerte mit der Inositlösung, die sich beim Stehen bei Abschluss der Luft nicht verändert.

Salpetersäure-Inosität her (Nitroinosit), $\left.\begin{matrix}C_6H_6\\(NO_2)_6\end{matrix}\right\}O_6$. — Entwässerter und gepulverter Inosit wird in der concentrirtesten Salpetersäure gelöst und die Lösung mit concentrirter Schwefelsäure vermischt, so lange noch eine Ausscheidung stattfindet. Der Niederschlag wird mit Wasser gewaschen und aus kochendem Weingeist umkrystallisirt. — Farblose, in Alkohol leicht, in Wasser nicht lösliche Rhomboeder, die beim vorsichtigen Erhitzen schmelzen, beim raschen Erhitzen lebhaft verbrennen und beim Daraufschlagen mit dem Hammer detoniren. Verdünnte Säuren lassen den Salpetersäure-Inosität her unverändert, concentrirte zersetzen ihn beim Erwärmen, Kalilauge löst ihn mit dunkelbrauner Farbe und diese Lösung scheidet aus der ammoniakalischen Silberlösung einen Silberspiegel, aus der alkalischen Kupferlösung Kupferoxydul ab.

Scyllit. Von Frerichs und Städeler (Centralbl. 1858, 372) in einigen Organen des Rochen und Haifisches, am reichlichsten in den Nieren gefunden. Vielleicht hat der Scyllit gleiche Zusammensetzung mit dem Inosit, welchem er in vielen Eigenschaften gleicht, sich aber dadurch sogleich von ihm unterscheidet, dass er sich weit schwerer in Wasser auflöst, in grossen klinorhombischen Prismen anschiesst, die kein Krystallwasser enthalten und also an der Luft und in der Wärme nicht verwittern und mit Salpetersäure, Ammoniak und Chlorcalcium die Inositreaction nicht liefern.

§. 294. Quercit, $C_6H_{12}O_5$. — Er wurde 1849 von Braconnot (Ann. de Chim. et de Phys. [3.] 27, 392) in den Eicheln entdeckt und darauf vorzüglich von Dessaignes (Ann. 81, 103 u. 251) untersucht. — Zerstossene Eicheln zieht man mit Wasser aus, fällt aus der klar abgegossenen Flüssigkeit in der Wärme mit etwas Kalk die Gerbsäure, bringt das Filtrat mit

Hefe in Gährung und verdunstet die nochmals filtrirte Flüssigkeit zum Syrup; nach einiger Zeit scheiden sich körnige Krystalle des Quercits aus, die man mit kaltem Weingeist wäscht und aus heissem Wasser umkrystallisirt. — Durchsichtige harte Prismen, in 8 bis 10 Th. kaltem Wasser und in heissem verdünntem Weingeist löslich, bei 235° schmelzend und ein geringes krystalliniches Sublimat gebend. Er lenkt die Polarisationsebene nach rechts ab $[\alpha] = + 33^0,5$ ungefähr. — Die Lösung des Quercits färbt sich nicht beim Kochen mit Kalilauge und entwickelt nicht den Geruch nach Caramel, löst wenig Kalk, leicht Baryt und lässt beim Verdunsten der Lösung im Vacuum einen gummigen Rückstand ($2 C_6 H_{12} O_5$, $Ba_2 O + 2 H_2 O$?). Basisch essigsaures Blei giebt erst nach Zusatz von Ammoniak einen Niederschlag, aus alkalischer Kupferlösung werden bei anhaltendem Kochen nur Spuren Kupferoxydul gefällt; Hefe bringt keine weinige Gährung hervor und mit Käse wird keine Milchsäure gebildet.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Quercit ohne Färbung und bildet damit einen sauren Aether, beim Kochen mit Salpetersäure entsteht Oxalsäure, aber keine Schleimsäure, ein Gemenge von Schwefelsäure und Salpetersäure erzeugt Salpetersäure-Quercitäther (Nitroquercit). Dieser ist eine weisse, syrupartige, nicht krystallisirende Verbindung, die in Wasser unlöslich, in heissem Alkohol löslich ist, beim Erhitzen detonirt und mit Schwefelammonium behandelt wieder Quercit liefert.

Die Verbindungen des Quercits mit den Säuren sind isomer mit den Mannitanverbindungen und von Berthelot untersucht (Chim. org. fondée sur la synthèse T. II, 219).

§. 295. Pinit, $C_6 H_{12} O_5$. — Er wurde 1856 von Berthelot (Ann. de Chim. et de Phys. [3.] 46, 76) untersucht und wird in Californien von den Indianern aus Pinus lambertiana gewonnen, indem sie an den Fuss der Baumstämme Feuer anlegen; er sammelt sich dann in den Höhlungen der Stämme. — Der rohe Pinit wird mit warmem Wasser und Thierkohle behandelt, der Auszug der freiwilligen Verdunstung überlassen und die aus der syrupdick gewordenen Flüssigkeit abgesetzten harten warzigen Krystalle abgepresst und durch Auflösen in kaltem Wasser und freiwilliges Verdunsten der Lösung gereinigt; die Lösung färbt sich beim Abdampfen im Wasserbade. — Süsse, zu Warzen vereinigte kleine Krystalle, die sehr leicht in Wasser, wenig in verdünntem kochendem Weingeist, kaum in absolutem Alkohol, nicht in Chloroform löslich sind; ihr spec. Gew. ist 1,52. — Der Pinit schmilzt über 150° und zersetzt sich erst in weit höherer Temperatur. Seine Lösung lenkt die Polarisationsebene nach rechts $[\alpha] = + 58^0,6$; büsst an Rotationsvermögen bei mehrtägigem Kochen seiner Lösung ein, welches aber unverändert bleibt, wenn sie mit concentrirter Salzsäure kurze Zeit auf 100° erwärmt wird; sie wird nicht durch Hefe in Gährung gesetzt, auch nicht nach dem Kochen mit Salzsäure, färbt sich bei anhaltendem Kochen bei Luftzutritt, reducirt nicht alkalische Kupferlösung und wird nicht beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure verändert. Alkalien lassen den Pinit bei 100° unverändert, Kalk wird von der Pinitlösung etwas mehr

als von reinem Wasser gelöst, aus der ammoniakalischen Silberlösung wird in der Wärme Silber reducirt, und mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung entsteht ein weisser, voluminöser Niederschlag — $C_6H_{12}O_5, 2 Pb_2O$ —, der durch kochendes Wasser zersetzt wird. — Der Pinit schwärzt sich beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure und wird von Salpetersäure in der Wärme in Nitroverbindungen und in Oxalsäure verwandelt.

Mit den Säuren bildet der Pinit zusammengesetzte Aether, die isomer mit den Mannitan- und Dulcitanäthern sind und von welchen Berthelot einige untersucht hat (Chim. org. fondée sur la synthèse T. II, 215).

§. 296. Phycit, Erythroglycin, Erythromannit, $C_4H_{10}O_4$. — Der Erythromannit entsteht aus einem Flechtenstoff, dem Erythrin (siehe dieses), der beim Kochen mit Wasser sich in Orsellinsäure und Picroerythrin und letzteres dann beim Kochen mit Barytwasser sich in Orcin, Kohlensäure und Erythromannit zerlegt (Stenhouse 1848, Ann. 68, 78; 70, 225. Hesse, Ann. 117, 327). In einer Algenart, Protococcus vulgaris, wurde später (Lamy 1852, Ann. 84, 369. Ann. de Chim. et de Phys. 51, 232) Phycit zugleich mit der Phycitsäure aufgefunden, und die Identität des Phycits mit dem Erythromannit nachgewiesen.

Der mit verdünnter Kalkmilch aus Roccella Montagnei bereitete Auszug wird einige Stunden in einer offenen Schale gekocht, dann bis auf $^1/_4$ Vol. verdunstet und nachdem der Kalk mit Kohlensäure gefällt ist das Filtrat im Wasserbade zum Syrup eingedampft; demselben wird durch Schütteln mit Aether Orcin entzogen, dann Weingeist zugefügt und der nach einigen Tagen auskrystallisirte Phycit durch Abpressen, Waschen mit kaltem Weingeist und mehrmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist gereinigt. — Der weingeistige Auszug von Protococcus vulgaris setzt nach dem Eindampfen zuerst körnige Krystalle von Phycinsäure ab und theilt sich bei weiterem Eindampfen in zwei Schichten, von denen die wenig gefärbte untere Krystalle von Phycit liefert. — Oder man kocht den Protococcus einige Stunden mit Wasser und verdampft das entfärbte Filtrat zur Syrupsconsistenz, fällt mit starkem Weingeist gummiartige Stoffe und gewinnt aus der Flüssigkeit bei langsamem Verdunsten Krystalle des Phycits.

Der Phycit krystallisirt in durchsichtigen Prismen des quadratischen Systems, aus Wasser häufig in sehr grossen Krystallen von 1,59 spec. Gew., die bei 120° zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen, darauf einen eigenthümlichen Geruch nach verbranntem Mehl verbreiten und bei vorsichtigem Erhitzen sich vollständig verflüchtigen; bei 160° beginnt er zu sieden und verdampft unter theilweiser Zersetzung; es bleibt bei Unterbrechung dieser Operation ein gefärbter Rückstand, der zum Theil aus Phycit, zum Theil aus einer der Glucose gleichenden Substanz besteht, nämlich die Fehling'sche Lösung reducirt, welches beim Phycit nicht der Fall ist. Der Phycit schmeckt süss, löst sich leicht in Wasser, wenig in absolutem Alkohol, ist optisch unwirksam, ist nicht gährungsfähig, wird von Salpetersäure in Oxalsäure verwandelt und von Basen beim Sieden langsam zersetzt. Beim Erhitzen mit Kalihydrat auf 220° entsteht unter Wasserstoffentwickelung Essigsäure:

$$C_4H_{10}O_4 = 2 C_2H_4O_2 + H_2.$$

Salpetersäure-Phycit, $\left.\begin{matrix}C_4H_6\\(NO_2)_4\end{matrix}\right\}O_4$, entsteht beim Auflösen des Phycits in kalt gehaltener rauchender Salpetersäure und scheidet sich nach Zusatz eines gleichen Gewichts concentrirter Schwefelsäure in Krystallen ab; diese werden auf einem mit Asbest verstopften Trichter abtropfen gelassen, mit Wasser gewaschen und aus heissem Weingeist umkrystallisirt. — Er bildet grosse, blättrige, neutral reagirende Krystalle, schmilzt bei 61°, verbrennt bei stärkerem Erhitzen mit heller Flamme und explodirt beim Daraufschlagen.

Phycitschwefelsäure, $C_8H_{14}S_3O_{14}$. — Diese Säure bildet sich beim Erhitzen von Phycit mit 20 bis 30 Th. concentrirter Schwefelsäure auf 60° bis 70° nach der Gleichung:

$$2C_4H_{10}O_4 + 3SH_2O_4 = C_8H_{14}S_3O_{14} + 6H_2O.$$

Die mit Wasser verdünnte Mischung wird mit kohlensaurem Blei gesättigt und durch Verdunsten des Filtrats in gelinder Wärme und zuletzt über Kalk das Bleisalz, $C_8H_{11}Pb_3S_3O_{14} + 6H_2O$, als amorphe Masse erhalten; beim Uebergiessen mit Alkohol wird es krystallinisch, beim Trocknen über Schwefelsäure verliert es das Krystallwasser und bei 100° scheidet sich das Blei als schwefelsaures Salz aus. Das Bariumsalz, $C_8H_{11}Ba_3S_3O_{14} + 3H_2O$, trocknet über Schwefelsäure zu einer hellkrystallinischen Masse ein. Das Calciumsalz, $C_8H_{11}Ca_3S_3O_{14} + 3H_2O$, ist nach dem Trocknen über Schwefelsäure eine amorphe spröde Masse, die an der Luft zerfliesst und bei 105° unter Zersetzung schmilzt.

Berthelot (Chim. org. fondée sur la synthèse T. II, 224) betrachtet den Phycit als sechssäurigen Alkohol, giebt ihm die Formel $C_6H_{15}O_6$ und beschreibt einige zusammengesetzte Aether desselben.

§. 297. Caramel. — Die Producte, welche sich beim Erhitzen des Zuckers bilden, sind von Péligot (1838, Ann. de Chim. et de Phys. 67, 154) und von Gélis (Ann. de Chim. et de Phys. [3.] 52, 352) untersucht. — Durch Erhitzen des Rohrzuckers auf 210° wird fabrikmässig ein Product bereitet, das unter dem Namen Caramel in den Handel gebracht wird. Nach Gélis besteht es aus drei Verbindungen:

1. Caramelan, $C_{12}H_{18}O_9$. — Erstes Product der Zersetzung des Zuckers durch Hitze. — Man entzieht es dem Caramel durch Behandlung mit 84procentigem Weingeist, in welchem Caramelen und Caramelin unlöslich sind, verdunstet die weingeistige Lösung und setzt den Rückstand nach dem Lösen in Wasser mit Hefe in Gährung, um noch vorhandenen Zucker zu zerstören; man filtrirt, verdunstet das Filtrat zur Trockne, löst den Rückstand in Weingeist und verdunstet die weingeistige Lösung wieder zur Trockne.

Es bleibt reines Caramelan als braune, feste, bei 100° erweichende geruchlose und bitter schmeckende Masse, die an der Luft zerfliesst, sich in 84procentigem Weingeist, kaum in absolutem Alkohol und nicht in Aether löst. Das Caramelan ist nicht gährungsfähig, reducirt kalische Kupferlösung, sowie Gold- und Silberlösung, bildet mit Salpetersäure Oxalsäure und giebt in wässriger Lösung mit den neutralen Metallsalzen keinen Niederschlag. — Die weingeistige Lösung giebt mit weingeistiger Bleizuckerlösung einen gelben Niederschlag, $C_{12}H_{16}Pb_2O_9$, mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung einen Niederschlag $C_{12}H_{16}Pb_2O_9, Pb_2O$ und mit einer Lösung des Baryts in Holzgeist einen Niederschlag $C_{12}H_{16}Ba_2O_9, Ba_2O$.

2. Caramelen, $C_{36}H_{50}O_{25}$ (?). — Der mit 84procentigem Weingeist vom Caramelan befreite Caramel wird mit destillirtem Wasser ausgezogen und aus der Lösung durch Verdunsten oder Fällen mit absolutem Weingeist Caramelen gefällt, das nochmals in kaltem Wasser gelöst und daraus auf gleiche Weise wieder abgeschieden wird. — Röthlichbraune, feste Substanz, mit glänzendem Bruch, die keine Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, sich mit braunrother Farbe in Wasser und verdünntem Weingeist löst, in starkem Weingeist kaum, in Aether nicht löslich ist. Das Caramelen wird durch verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure zersetzt, die aus seiner Lösung röthliche Flocken fällen, giebt mit Salpetersäure Oxalsäure und reducirt kalische Kupferlösung und Silberlösung. Seine wässrige Lösung giebt mit Metallsalzen Niederschläge, die mit verdünntem Weingeist ausgewaschen werden müssen. — Der mit Barytwasser erhaltene Niederschlag ist $C_{36}H_{48}Ba_2O_{25}$ zusammengesetzt; mit weingeistiger Bleizuckerlösung entsteht ein $C_{36}H_{48}Pb_2O_{25}$ zusammengesetzter Niederschlag, mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung werden Verbindungen, die mehr Blei enthalten, gefällt.

3. Caramelin, $C_{96}H_{102}O_{51}$ (?). — Es ist in vorherrschender Menge in dem zu stark erhitzten Caramel enthalten. Gélis nimmt mehrere Modificationen desselben an. — Wird der mit Weingeist und kaltem Wasser erschöpfte Caramel mit kochendem Wasser behandelt, so ist in der gefärbten Lösung A-Caramelin enthalten, die beim Erkalten nichts abscheidet, beim Abdampfen aber schwarze Häute von B-Caramelin an der Oberfläche absetzt, welches nicht mehr in kaltem, jedoch wieder in kochendem Wasser löslich ist; Weingeist fällt aus der Lösung ebenfalls B-Caramelin. Dieses ist eine schwarze, glänzende Masse, unlöslich in kaltem, löslich in heissem Wasser, unlöslich in 90procentigem Weingeist, aber löslich in 60procentigem Weingeist; auch in alkalischen Flüssigkeiten löst es sich auf und wird durch Säuren aus diesen Lösungen gefällt. Alle Auflösungen sind stark gefärbt. — Das B-Caramelin wird beim Aufbewahren im feuchten Zustand oder in einer Flüssigkeit, aus der es gefällt ist, oder beim Trocknen bei 110° vollständig unlöslich in heissem Wasser und ist dann C-Caramelin. Das Caramelin reducirt kalische Kupferlösung und Gold- und Silberlösung und wird von den meisten Metallsalzen gefällt. — Der in der wässrigen A-Caramelin- oder weingeistigen B-Caramelinlösung mit Chlorbarium erhaltene Niederschlag ist $C_{96}H_{100}Ba_2O_{51}$, der in einer ammoniakalischen B-Caramelinlösung mit Chlorbarium erhaltene Niederschlag ist $C_{96}H_{100}Ba_2O_{51}, Ba_2O$ zusammengesetzt. Bleizuckerlösung fällt eine Verbindung $C_{96}H_{100}Pb_2O_{51}$.

Der durch Erhitzen des Traubenzuckers gewonnene Caramel löst sich weniger in Alkohol und leichter in Wasser, als der aus Rohrzucker dargestellte. Obgleich ebenfalls dem Caramelan, Caramelen, Caramelin entsprechende Producte sich zu bilden scheinen, so ist doch ihre Trennung auf dem oben angegebenen Wege nicht möglich, weil sie sich in ihren Löslichkeitsverhältnissen zu ähnlich sind.

§. 298. Pyrodextrin, $C_{48}H_{74}O_{37}$ (?). — Dieses Product ist von Gélis (Ann. de Chim. et de Phys. [3.] 52, 388) durch Rösten der

Stärke oder der Getreidearten, der Kartoffeln, des Kaffees u. s. w. erhalten.

Stärke wird auf einer metallenen flachen Schale, deren eine Seite nur geheizt wird, unter fortwährendem Umrühren so stark erhitzt, dass alles hygroskopische Wasser entweicht; sie bläht sich dann auf und lässt sich mit einem Spatel leicht von der erhitzten Stelle des Metalls fortschieben, mit welchem immer neue Mengen der Stärke in Berührung gebracht werden; die Hitze muss so regulirt werden, dass sich die geröstete Stärke mit Leichtigkeit vom heissen Metall ablöst, aber noch keine stechenden Dämpfe auftreten. Die geröstete Stärke wird mit heissem Wasser übergossen, nach 24 Stunden die klare Flüssigkeit vom Bodensatz getrennt, zur Extractdicke verdunstet, in eigrosse Massen geformt, die dann in heisser Luft erst getrocknet und zuletzt auf 220° bis 230° erhitzt werden. Die so gewonnenen schwammigen Massen bestehen bei gut geleiteter Operation fast nur aus Pyrodextrin, das in diesem Falle durch mehrmaliges Lösen in Wasser und Fällen mit Weingeist gereinigt wird, wobei man mit dem Weingeistzusatz aufhört, wenn farblose Flocken gefällt werden. — Sollte das Pyrodextrin mit viel Dextrin gemischt sein, so kann man seine Lösung mit überschüssigem Barytwasser und wenig Weingeist vermischen, den Niederschlag mit sehr verdünntem Weingeist auswaschen, mit verdünnter Schwefelsäure zersetzen und aus der vom schwefelsauren Barium abfiltrirten Flüssigkeit wieder mit Weingeist das Pyrodextrin fällen. Es scheidet sich als Syrup am Boden des Gefässes ab, den man in wenig Wasser löst, die Lösung filtrirt, das Filtrat im Wasserbade verdunstet und den Rückstand bei 140° trocknet. — Das Pyrodextrin bildet eine braune, feste, glänzende, geruch- und geschmacklose Masse, die in feuchtem Zustande elastisch wie Gummi ist, sich leicht in Wasser, kaum in verdünntem, nicht in absolutem Weingeist und Aether löst. Die wässrige Lösung besitzt eine Sepiafarbe und ist dick wie eine Gummilösung. Es zersetzt sich erst über 210°, wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt, von verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure nur langsam verändert und von den concentrirteren Säuren in braunes, wenig lösliches Pulver verwandelt. Es reducirt kalische Kupferlösung sowie Gold- und Silberlösung; seine Lösung wird von Thonerdehydrat entfärbt und giebt mit Barytwasser und ammoniakalischer Bleizuckerlösung, namentlich bei Gegenwart von etwas Weingeist braunschwarze Niederschläge. — Die Bariumverbindung ist $\mathrm{C}_{48}\mathrm{H}_{72}\mathrm{Ba}_2\Theta_{37}, \mathrm{Ba}_2\Theta$, die mit weingeistiger Bleizuckerlösung gefällte Verbindung $\mathrm{C}_{48}\mathrm{H}_{72}\mathrm{Pb}_2\Theta_{37}$ zusammengesetzt.

§. 299. Assamar. — Mit diesem Namen bezeichnet Reichenbach (Ann. 49, 1) eine Substanz, die sich beim Rösten verschiedener organischer Körper bildet. Völckel (Ann. 85, 74) hat denselben Namen einem ganz anderen Product gegeben, das bei der trocknen Destillation des Zuckers entsteht. — Nach Reichenbach röstet man in Scheiben geschnittenes ungesalzenes Weizenbrod auf heissen Herdplatten, bis es schwarzbraun geworden ist, zerstösst es noch warm und schüttelt es in einem verschlossenen Gefäss mit kaltem absolutem Alkohol; der durch Stehen geklärte Alkohol wird abgegossen und der Rückstand auf gleiche Weise noch einigemal behandelt. Die weingelbe Lösung wird im Wasserbade abdestillirt, der syrupartige Rückstand mit wenig Wasser vermischt und nochmals zur vollständigen Entfernung des Alkohols im Wasserbade destillirt; man lässt sehr langsam erkalten, hebt eine aufschwimmende Fettschicht ab, setzt dünne Kalkmilch hinzu, bis die saure Reaction verschwunden ist, bringt fast zum Sieden und setzt in kleinen Portionen absoluten Alkohol (das zwanzig- bis dreissigfache Volum) hinzu; durch Zusatz des Alkohols wird jedesmal ein klumpiger Niederschlag erzeugt, der sich

beim Erwärmen der Flüssigkeit wieder löst, und erst dann wird mit dem Zusatz des absoluten Alkohols aufgehört, wenn auch in der Wärme die Flüssigkeit trübe bleibt. Man lässt langsam erkalten, giesst die klar gewordene Flüssigkeit vom Niederschlage ab, entfernt aus derselben den Weingeist durch Destillation und wiederholt mit der Lösung des Rückstandes noch ein- oder zweimal die eben beschriebene Operation. Zuletzt vermischt man die alkoholische Lösung mit etwas gewöhnlichem Aether und entfernt den dadurch gebildeten Niederschlag, wenn er süss schmecken sollte; erst wenn Aether einen rein bitter schmeckenden Niederschlag hervorbringt, hört man mit weiterem Zusatz auf und destillirt die äther-weingeistige Lösung im Wasserbade ab, die dann syrupartiges Assamar hinterlässt. — Das Assamar ist in sehr kleinen Mengen vorsichtig getrocknet ein bernsteingelber, amorpher, fester, durchsichtiger Körper, von rein bitterem Geschmack, der sehr leicht zerfliesst, sich in Weingeist langsam, in Aether nicht löst, in der Wärme schmilzt, dabei angenehm riechende Dämpfe entwickelt und zuletzt verkohlt; die syrupdicke Lösung färbt sich beim Erhitzen schon unter 100° dunkler und zersetzt sich. Es verbindet sich nicht mit Säuren oder Metallen, ist nicht gährungsfähig und bringt in essigsaurer Kupferlösung in der Siedhitze einen Niederschlag von Oxydul hervor. Es ist stickstofffrei. — Reichenbach hat das Assamar aus Zucker, Stärke, Gummi, Leim, Eiweiss u. s. w., aber nicht aus Holzfaser darstellen können.

Völckel's Assamar wird aus den Destillationsproducten des Zuckers abgeschieden, von welchen man zuerst $^3/_4$ abdestillirt, den Rückstand filtrirt, mit eingesenktem Thermometer bis 120° destillirt, den Rückstand nach dem Verdünnen mit Wasser mit Soda oder Kreide neutralisirt und im Wasserbade abdampft. Es bleibt ein gefärbter Syrup zurück, der mit absolutem Alkohol ausgekocht wird; der erkaltete alkoholische Auszug scheidet auf Zusatz seines mehrfachen Volums Aether essigsaures Salz ab und die davon getrennte Lösung liefert beim Verdunsten im Wasserbade einen braunen Syrup, der wieder in wasserfreiem Aether gelöst, aus dieser Lösung durch Verdunsten abgeschieden, nochmals in Wasser gelöst und aus der wässrigen Lösung durch Abdampfen im Vacuum gewonnen wird. — Dieses Assamar ist ein gelbrother, durchsichtiger Syrup, der in der Wärme dünnflüssiger wird, bei 120° anfängt sich zu zersetzen, sich dabei aufbläht und in höherer Temperatur dieselben Producte wie Zucker liefert. In Wasser, Weingeist und Aether ist er leicht löslich; die wässrige Lösung reagirt neutral, reducirt in der Wärme ammoniakalische Silberlösung, färbt sich beim Kochen mit saurem chromsaurem Kalium braun, giebt mit neutralem essigsaurem Blei keinen, mit ammoniakalischem einen weissen, in vielem Wasser löslichen Niederschlag. Säuren und Alkalien zersetzen dies Assamar, verbinden sich damit und bilden beim Kochen braune sogenannte Humussubstanzen.

§. 300. Glucinsäure, $\mathrm{C}_{12}\mathrm{H}_{18}\mathrm{O}_{9}$. — Diese Säure wurde von Péligot (Ann. de Chim. et de Phys. 1838, 67, 154) und Mulder (Ann. 36, 257) untersucht. Sie entsteht bei Einwirkung der Alkalien auf Traubenzucker. — Eine mit Kalk oder Baryt vermischte Traubenzuckerlösung verliert bei gewöhnlicher Temperatur in einigen Wochen die alkalische Reaction und enthält dann ein glucinsaures Salz. Das Bariumsalz derselben Säuren bildet sich unter heftiger Reaction und Wärmeentwickelung, wenn bei 100° getrockneter Traubenzucker mit einer heissen und gesättigten Barytlösung vermischt wird; auf Zusatz von basisch essigsaurem Blei fällt glucinsaures Blei, das in

Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt wird. Das Filtrat vom Schwefelblei hinterlässt beim Verdunsten im Vacuum reine Glucinsäure. — Sie ist eine farblose, nicht krystallisirbare, der Gerbsäure gleichende Masse, die sich leicht in Wasser und Alkohol löst, sauer schmeckt und über 100° unter Bräunung Wasser entwickelt. Die wässrige Lösung bräunt sich beim Kochen an der Luft und ebenso verhält sie sich beim Kochen mit verdünnten Säuren.

Nach Mulder entsteht die Glucinsäure ebenfalls beim Kochen des Rohrzuckers mit verdünnter Schwefelsäure bei Luftzutritt.

Die Salze der Glucinsäure sind löslich in Wasser. — Das Calciumsalz, $2(C_{12}H_{15}Ca_3O_9) + H_2O$ (?), wird durch Sättigen der Säure mit Kalkhydrat und Fällen mit Weingeist als gelbliche gallertartige Masse erhalten, die aus der Luft Kohlensäure anzieht, in Wasser leicht, in Alkohol wenig löslich ist. — Das saure Calciumsalz krystallisirt in Nadeln, die sich in Weingeist lösen. Ein basisches Bleisalz, $C_{12}H_{15}Pb_3O_9, Pb_2O, PbHO$ (?), wird durch Bleiessiglösung aus den Salzen der Glucinsäure gefällt.

Den Zuckerarten sich anschliessende Stoffe.

Die jetzt folgenden Verbindungen — Gummi, Stärke, Cellulose u. s. w. — besitzen eine ähnliche Zusammensetzung, wie die Zuckerarten und wurden mit diesen früher in eine Gruppe gebracht, welcher man den Namen Kohlenhydrate beilegte. Man glaubte, dass in allen Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältniss vorkämen, in welchem sie Wasser bilden, was aber keineswegs immer der Fall ist (z. B. nicht beim Mannit, $C_6H_{14}O_6$) und daher die Bezeichnung Kohlenhydrate nicht gerechtfertigt erscheint. Aus den meisten dieser Verbindungen lässt sich durch Kochen mit verdünnten Säuren Zucker (Traubenzucker) darstellen.

§. 301. Gummi, Arabin, $C_{12}H_{22}O_{11}$. — In unreinem Zustande — theilweise an Kalk, Magnesia und Kali gebunden — findet es sich sehr verbreitet im Pflanzenreich und ist auch in den Kiemen des Flusskrebses nachgewiesen (Städeler, Ann. 111, 26). Es kann aus dem eingedampften wässrigen Auszuge der Pflanzen mit Alkohol gefällt werden. Aus vielen Pflanzen — Acaciaarten, Kirschbäumen, Pflaumenbäumen u. s. w. — quillt es von selbst aus. — Reines Arabin stellt Neubauer (Journ. f. prakt. Chem. 62, 193. Ann. 102, 105) durch Auflösen des arabischen Gummis in kaltem Wasser, Coliren der Lösung, Ansäuern mit Salzsäure, Fällen mit Weingeist, vollständiges Auswaschen mit Weingeist, Wiederauflösen des Niederschlags in Wasser u. s. w. und zwei- bis dreimalige Wiederholung dieser Operationen dar; die letzte Fällung muss so lange mit Weingeist gewaschen werden, bis eine Lösung des Arabins in Wasser durch Silberlösung nicht mehr gefällt wird. — Oder man fällt die Gummilösung mit Bleiessig und zerlegt den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff. — Das durch Fällung mit Weingeist dargestellte reine Arabin ist eine milchweisse amorphe Masse, ohne Geschmack, löst sich, so lange es noch feucht ist, mit Leichtigkeit in Wasser zu einer schleimigen Flüssigkeit, trocknet an der Luft oder bei 100° zu einer durchsichtigen glasartigen Masse aus, die sich

in kaltem und kochendem Wasser nun nicht mehr löst, sondern nur froschlaichartig aufquillt, dagegen nach Zusatz von etwas Kalilauge oder Kalkwasser eine schleimige Lösung bildet. Die Lösung des vollkommen reinen Arabins kann mit dem mehrfachen Volum Alkohol vermischt werden, ohne dass Fällung erfolgt, es tritt aber sogleich vollständige Fällung ein, wenn ein Tropfen einer Salzlösung oder Säure zugesetzt wird. — Die Auflösung des Gummis hält fein vertheilte Körper (Niederschläge) in Suspension, verhindert die Krystallisation des Zuckers und leichtlöslicher Salze und lenkt die Polarisationsebene nach links $[\alpha] = ?$ (1 Gummi in 2,2 Wasser gelöst dreht $12^{0},4$ nach links. Biot und Persoz, Ann. de Chim. et de Phys. 52, 85.)

Das Gummi soll schon bei 135^{0} anfangen sich zu zersetzen, bei 170^{0} ist Gewichtsabnahme bemerkbar und bei 200^{0} liefert es saures Wasser, empyreumatische Producte, Kohlensäure, Kohlenwasserstoffe und hinterlässt eine schwammige Kohle. Bei anhaltendem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird das Gummi in Traubenzucker verwandelt. — Erwärmt man eine Gummilösung mit verdünnter Schwefelsäure, so scheiden sich beim Erkalten der Flüssigkeit flockige Massen aus, die in angesäuertem Wasser nicht löslich sind, in reinem Wasser sich zu einem Gummischleim lösen, der aber optisch unwirksam ist. Prüft man die mit Schwefelsäure erwärmte Gummilösung auf ihr Rotationsvermögen, so findet man es immer schwächer und dann plötzlich, noch vor dem Kochen der Flüssigkeit, stark rechtsdrehend werden; Weingeist fällt aus der Lösung dann eine nach dem Trocknen dem Gummi gleichende Masse, die wie das Dextrin rechtsdrehend ist, mit Salpetersäure aber Schleimsäure liefert; bei anhaltendem Kochen wird der durch Weingeist hervorgebrachte Niederschlag immer geringer und zuletzt ist nur Traubenzucker in der Lösung (Biot und Persoz 1833. Ann. de Chim. et de Phys. 52, 86.). — Mit concentrirter Schwefelsäure zusammengerieben entsteht zuerst eine wenig gefärbte Masse, die sich später bräunt und nach dem Verdünnen mit Wasser und Sättigen mit Kreide eine Lösung liefert, welche Dextrin (?) enthalten soll.

Eine Mischung von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure erzeugt aus dem Gummi eine Nitroverbindung. — Beim Kochen mit Salpetersäure entstehen Schleimsäure, Weinsäure und Oxalsäure. Das durch Einwirkung von Säuren rechtsdrehend gewordene Gummi verliert diese Eigenschaft bei Behandlung mit Salpetersäure in dem Maasse, als Schleimsäure entsteht, wird wieder linksdrehend und erreicht das ursprüngliche Rotationsvermögen des Gummis; von jetzt an bildet sich Oxalsäure, das Rotationsvermögen nimmt ab, wird aber unter den gewöhnlichen Umständen zur Darstellung der Schleimsäure und Oxalsäure nicht wieder gleich 0^{0}; es muss also in der Mutterlauge eine linksdrehende Substanz bleiben (Dubrunfaut, Compt. rend. 42, 232).

Salzsäuregas wird von gepulvertem Gummi unter Bildung einer schwarzen, weichen Masse absorbirt. — Wird in eine Gummilösung anhaltend Chlorgas geleitet und dann mit Kreide gesättigt, so fällt Alkohol ein schleimiges Calciumsalz; überschüssiger Kalk scheidet aus der wässrigen Lösung dieses Salzes eine unlösliche Verbindung ab, die bei Zerlegung mit Schwefelsäure eine nicht krystallisirende Säure liefert. — Jod giebt mit der Gummilösung keine charakteristische Reaction.

Das reine Arabin reagirt stark sauer und vermag Kohlensäure aus Sodalösung auszutreiben. Es geht mit den Alkalien und alkalischen Erden lösliche Verbindungen ein, die durch Alkohol gefällt werden und je nach der Menge der zugesetzten Basis saure, neutrale oder alkalische Reaction besitzen. In diesen Verbindungen besitzt das Arabin die Zusammensetzung $C_{12}H_{20}O_{10}$. (Neubauer.)

Arabinkali, $3(C_{12}H_{20}O_{10}),K_2O$. Aufgequollenes Arabin wird in kohlensäurefreiem Kali gelöst und die schleimige Lösung mit Weingeist gefällt. Arabinbaryt, $2(C_{12}H_{20}O_{10}),Ba_2O$, wird wie die vorige Verbindung dargestellt. Arabinkalk, $6(C_{12}H_{20}O_{10}),Ca_2O$. Aufgequollenes Arabin wird mit Kalkwasser versetzt, bis eben alkalische Reaction eintritt, und nach einiger Zeit mit Weingeist gefällt; der getrocknete Niederschlag löst sich wieder vollständig in Wasser und besitzt alle Eigenschaften des gewöhnlichen Gummischleims. — Beim Kochen des Arabins mit Wasser und überschüssigem Kalkhydrat und Fällung des Filtrats mit Weingeist setzt sich eine alkalisch reagirende und aus der Luft Kohlensäure anziehende Verbindung, $2(C_{12}H_{20}O_{10}),Ca_2O$, ab. — Die Bleioxydverbindung, welche sich beim Fällen einer Arabinlösung mit Bleiessig abscheidet, hat keine constante Zusammensetzung; sie kommt bei 100° getrocknet der Formel $3(C_{12}H_{20}O_{10}),2Pb_2O$ am nächsten.

Nach Fremy (Centralbl. 1860, 607) ist das arabische Gummi eine Verbindung von Gummisäure (Neubauer's Arabin) mit Kalk. Durch Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure und Hitze wird sie unlöslich und in isomere Metagummisäure verwandelt, welche von Basen, besonders Kalk, wieder in Gummisäure übergeführt wird. Der gummisaure Kalk — gewöhnliches Gummi — kann sich in unlöslichen metagummisauren Kalk durch Hitze und den Vegetationsprocess umwandeln, es ist der unlösliche Theil z. B. des Kirschgummis und findet sich im Holzgewebe und dem fleischigen Pericarpium mancher Früchte. Im Pflanzenreiche kommen mehrere unlösliche Körper vor, welche bei ihrer Umwandlung verschiedene Gummiarten liefern; so wird aus dem Bassoragummi mit Alkali ein lösliches Gummi erhalten, welches von dem arabischen verschieden ist.

Das aus den Pflanzen ausschwitzende Gummi ist nie reines Arabin, es findet sich immer an Basen (Kalk) gebunden und besitzt dann die Zusammensetzung $C_{12}H_{20}O_{10}$ (Mulder, Journ. f. prakt. Chem. 16, 244. Schmidt, Ann. 51, 29 hat namentlich viele Gummiarten und Pflanzenschleime untersucht).

Arabisches Gummi, von Acacia vera, A. arabica u. s. w. stammend, wird aus Arabien, Aegypten und vorzüglich vom Senegal eingeführt; es besteht aus weissen oder gelblichen, durchsichtigen, harten abgerundeten Stücken. Es hinterlässt beim Verbrennen in der Regel etwas über 3 Proc. Asche (worin 22 Kali, 32 Kalk, 9 Magnesia und 33 Kohlensäure; Hausmann und Löwenthal, Ann. 89, 112) und löst sich vollständig in Wasser. — Man benutzt es in der Medicin, Färberei, zur Darstellung von Dinte u. s. w.

Kirschgummi, Pflaumengummi u. s. w. fliesst freiwillig aus vielen zur Familie der Rosaceen gehörigen Bäumen, ist anfangs flüssig, erhärtet aber allmälig an der Luft zu mehr oder weniger gefärbten Stücken. In Wasser quillt es auf und geht theilweise in Lösung.

Bassoragummi scheint von einer Cactusart abzustammen. In Wasser quillt es auf, nur etwa 1 Proc. Arabin geht in Lösung; den in Wasser unlöslichen Theil hat man Bassorin genannt.

Tragantgummi kommt aus Kleinasien und ist die Ausschwitzung von Astragalus verus. In Wasser ist es zum Theil auflöslich und der gelöste Theil scheint mit dem Arabin identisch; der Rest quillt nur auf, wird aber bei anhaltendem Kochen mit Wasser oder Digestion mit verdünnter Säure ebenfalls löslich.

Pflanzenschleime. — Leinsamen, Flohsamen, Quittenkerne, die Knollen der Orchisarten u. s. w. quellen in kaltem, stärker in heissem Wasser auf, werden beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure dünnflüssiger und Alkohol fällt aus dieser Lösung dann eine dem Gummi gleichende Substanz, während Zucker in Lösung bleibt. Die Pflanzenschleime hinterlassen in der Regel mehr Aschenbestandtheile als Gummi; sie können von denselben durch Coliren ihrer Lösung, Fällen mit Weingeist und Waschen mit salzsäurehaltigem Weingeist befreit werden; durch Weingeist werden sie in fibrinartigen Fäden, nicht in Flocken wie das Gummi gefällt. Die von der Asche befreiten Schleime sind $C_{12}H_{20}O_{10}$ zusammengesetzt. (Schmidt l. c.)

§. 302. Stärke, $C_6H_{10}O_5$. — Sie findet sich sehr verbreitet im Pflanzenreiche, im Marke der Bäume (Palmen), in den Samen (Getreidearten, Leguminosen, Kastanien, Eicheln), den Wurzeln, Zwiebeln, Knollen u. s. w. — Den ungefähren Gehalt einiger Substanzen an Stärke zeigt die folgende Tabelle (Krocker, Ann. 58, 212):

Weizenmehl	57 bis 67 Proc.		Buchweizenmehl	65 Proc.
Roggenmehl	54 „ 61 „		Bohnen	37 „
Gerste	38 „ 42 „		Erbsen	40 „
Mais	66 „ 67 „		Kartoffeln	16 bis 23 „
Reis	85 „ 86 „			

Zerriebene Kartoffeln werden auf einem Siebe unter fortwährend zufliessendem Wasser aufgerührt. Aus dem ablaufenden Wasser setzt sich die Stärke bald als eine ziemlich zusammenhängende Masse zu Boden, von welcher man die überstehende Flüssigkeit abgiesst und durch mehrmaliges Waschen mit kaltem Wasser die fremden Beimengungen entfernt. — In Wasser aufgequollener Weizen wird in Säcken unter Wasser so lange zerdrückt, als dieses noch milchig abläuft; es scheidet sich daraus beim Stehen die Stärke mit etwas Kleber ab, der sich in der überstehenden, nach einiger Zeit sauer werdenden Flüssigkeit wieder auflöst; nach dem Waschen mit kaltem Wasser wird die Stärke getrocknet. — Zur vollkommenen Reinigung wird die Stärke mit Alkohol, der 0,1 Proc. Kali enthält, ausgekocht und mit Alkohol und Aether gewaschen.

Unter dem Mikroskop erscheint die Stärke in kleinen, runden, ovalen, länglichen u. s. w. Körnchen, von verschiedener Grösse; diese Körnchen enthalten im Innern, aber nicht im Centrum, einen Kern, um welchen verschieden dichte Schichten concentrisch über einander gelagert sind (Fritzsche, Pogg. Ann. 32, 129). Die Grösse der Stärkemehlkörnchen ist sehr verschieden, am grössten sind die bei der Kartoffel 0,185 Mm., am kleinsten die von Chenopodium quinoa 0,002 Mm.; die Stärkekörner des Weizens sind etwa 0,05 Mm. lang (Payen). — Die Stärke ist weiss, ohne Geruch und Geschmack, an der Luft unveränderlich und besitzt das spec. Gew. 1,53.

Bei gewöhnlicher Temperatur hält die Stärke immer Wasser (12 bis 18 Proc.) mechanisch eingeschlossen, das bei 100° entweicht; bei etwa 160° wird sie in lösliches Dextrin verwandelt, beim Rösten entsteht Pyrodextrin und bei trockner Destillation liefert sie dieselben Producte wie Zucker.

In kaltem Wasser, Alkohol und Aether ist die Stärke unlöslich, in Wasser von 72° quillt sie bedeutend auf und bildet den sogenannten Kleister, ohne sich zu lösen, denn beim Abkühlen unter 0° gefriert das Wasser und die Stärke wird in Form kleiner Häute wieder

abgeschieden und beim Ausbreiten auf einem porösen Stein entzieht dieser dem Kleister nur das Wasser und lässt die Stärke zurück. Der Stärkekleister wird an der Luft durch Bildung von Milchsäure sauer und verhält sich beim Erhitzen auf 160° in zugeschmolzenen Röhren wie gegen verdünnte Schwefelsäure. — Der Stärkekleister wird von Jod intensiv blau gefärbt (Jodstärke, siehe unten), ebenso verhält sich das Filtrat von Kartoffelstärke, die mit kaltem Wasser zerrieben ist, aber nicht die Stärke aus Getreide, deren Körner so klein sind, dass sie beim Reiben nicht zerrissen werden. — Der Stärkekleister lenkt die Polarisationsebene nach rechts $[\alpha] = + 216^0$. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure wird die Stärke zuerst desorganisirt, bleibt aber noch unlöslich, darauf geht sie in einen löslichen Zustand über, verwandelt sich dann in Dextrin und zuletzt in Traubenzucker. (Vergl. unten die von Musculus gewonnenen von diesen abweichenden Resultate.) — Erwärmt man unter fortwährendem Umrühren 30 Gr. Stärke, 15 Gr. Schwefelsäure und 300 Gr. Wasser im Wasserbade, so entsteht bei 70° ein Kleister, bei 90° ist die Masse vollkommen flüssig und filtrirbar geworden und erstarrt bei raschem Abkühlen nach einer Stunde zu einer Gallerte. Erhitzt man diese aufs Neue, so wird sie wieder dünnflüssiger, aber etwa $^1/_{10}$ widersteht hartnäckig der Verflüssigung bei zehnstündigem Erhitzen auf 100°, trocknet auf einem Filter gesammelt zu einer hornartigen Masse ein und bläut sich erst dann mit Jod, wenn man sie nach Zufügung von etwas Jodtinctur mit verdünnter Kalilauge behandelt und zuletzt mit Salpetersäure neutralisirt; wird die oben erwähnte Gallerte mit Alkohol gewaschen und getrocknet, so löst sie sich nicht mehr in Wasser und bildet mit heissem Wasser keinen Kleister. — Bei anhaltendem Erhitzen eines mit verdünnter Schwefelsäure vermischten Stärkekleisters auf 100° nimmt man die folgenden Erscheinungen wahr: Mit Jod entsteht anfangs noch eine blaue Färbung, die dann roth (nach 30 Minuten), darauf rothbraun (nach 105 Minuten), zuletzt gelblichbraun (nach 135 bis 435 Minuten) wird. Mit Weingeist entsteht anfangs ein starker Niederschlag, der mit der Dauer der Erhitzung immer schwächer wird, nach 75 Minuten nur noch als Trübung erscheint und nach 135 Minuten ganz verschwindet; während der zuerst (nach 5 Minuten) entstehende Niederschlag noch unlöslich in Wasser ist, werden die später sich bildenden immer löslicher darin. Das Rotationsvermögen nimmt immer ab $[\alpha] = + 216^0$ nach 10 Minuten, $[\alpha] = + 197^0$ nach 30 Minuten, $[\alpha] = + 143^0$ nach 105 Minuten, $[\alpha] = + 73^0{,}7$ nach 315 Minuten und das Rotationsvermögen bleibt bei fortdauerndem Erhitzen unverändert. Aus dem zuletzt beobachteten Rotationsvermögen ergiebt sich, dass ausser Traubenzucker ($C_6H_{12}O_6$, $[\alpha] = + 66^0{,}3$) noch eine andere optisch wirksame und durch Säuren nicht mehr veränderliche Substanz sich bilden muss (Béchamp, Ann. de Chim. et de Phys. [3.] 48, 458. Ann. 100, 364).

Nach Musculus (Ann. de Chim. et de Phys. 1860, 60, 203) wird die Stärke durch Diastase und bei der ersten Einwirkung verdünnter Schwefelsäure zersetzt nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Stärke.}}{3\,C_6H_{10}O_5} + 2\,H_2O = \underset{\text{Traubenzucker.}}{C_6H_{14}O_7} + \underset{\text{Dextrin.}}{2\,C_6H_{10}O_5}.$$

Dieses folgt aus nachstehenden Versuchen:

1. Diastase verwandelt das Dextrin nicht in Zucker; untersucht man daher das Product, welches aus dem Stärkekleister durch Diastase bei 70° bis 75° entstanden ist, wenn Jod keine Stärke mehr anzeigt, so findet man Zucker und Dextrin in dem Verhältniss 1 : 2; dasselbe Verhältniss zwischen beiden Substanzen wird auch immer dann gefun-

den, wenn die Einwirkung der Diastase noch vor Umänderung aller Stärke unterbrochen wird.

2. Sehr verdünnte Schwefelsäure verwandelt die Stärke schnell auf gleiche Weise; man findet, wenn Jod keine Stärke mehr erzeugt, Zucker und Dextrin wieder in dem Verhältniss 1 : 2 und bei fortgesetztem Kochen wird das Dextrin nur sehr langsam in Zucker übergeführt; ehe noch alle Stärke umgewandelt ist, besteht schon in der Flüssigkeit dasselbe Verhältniss zwischen Dextrin und Zucker.

Aus diesen Versuchen schliesst Musculus, dass bei Darstellung des Alkohols aus stärkemehlhaltigen Substanzen nur $^1/_3$ ihres Stärkemehls in Alkohol übergeführt wird. Dem widersprechen aber die Resultate, welche man in der Praxis bei der Branntweinbrennerei gewonnen hat, nach denen mindestens $^5/_6$ des Stärkemehls in den Kartoffeln oder Getreidearten als Alkohol erhalten werden (vergl. Otto, Landwirthschaftliche Gewerbe 1848, 374. Pistorius, Praktische Anleitung zum Branntweinbrennen 1841, 85). — Da nach obigen Versuchen die Diastase auf abgeschiedene Stärke in der That nur nach der gegebenen Gleichung einzuwirken scheint, so muss sie auf die Stärke, welche sich z. B. in der Kartoffel noch in Berührung mit Zellensubstanz u. s. w. befindet, anders einwirken, d. h. diese vollständig in Zucker überführen können.

Beim Zusammenreiben von 3 Th. Stärke und 2 Th. concentrirter Schwefelsäure entsteht eine weisse, durchscheinende Masse, die nach einer halben Stunde mit Alkohol zerrieben ein weisses Pulver von löslicher Stärke abscheidet. (Béchamp l. c.)

In Eisessig löst sich die Stärke bei anhaltendem Erhitzen auf 100° nicht, nach dem Waschen mit verdünntem Alkohol und Trocknen ist sie aber löslich in kaltem Wasser geworden. Mit gleichen Theilen Eisessig und Wasser auf 100° erhitzt, bildet sie zuerst Kleister und verflüssigt sich dann, geht also in die lösliche Stärke über. — Mit noch verdünnterer Essigsäure ebenso behandelt verwandelt sie sich zuletzt in Dextrin. (Béchamp l. c.)

Die concentrirteste Salpetersäure verwandelt die Stärke in der Kälte in Xyloidin; beim Kochen mit Salpetersäure entsteht Oxalsäure. Gleiche Theile Stärke und rauchende Salpetersäure mit zwei Theilen gewöhnlicher Salpetersäure vermischt und 24 Stunden oder länger bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen bilden eine flüssige Masse, aus der Alkohol lösliche Stärke fällt.

Mit einer Chlorzinklösung (3 Th. Wasser und 1 Th. geschmolzenes Chlorzink) bildet die Stärke ($^1/_{10}$ der Zinklösung) sogleich einen dicken Kleister, der in der Kälte nicht dünnflüssiger wird aber nach zehn- bis zwölfstündigem Erhitzen im Wasserbade sich filtriren lässt; durch Fällen und Waschen mit Alkohol erhält man dieselbe Modification der Stärke, die durch Alkalien hervorgebracht wird. Dampft man dagegen den mit Chlorzink gebildeten Kleister über freiem Feuer ein, so fällt nach drei- bis vierstündigem Kochen Alkohol lösliche Stärke, ohne dass sich zugleich Dextrin oder Zucker bilden. (Béchamp l. c.)

Eine sehr verdünnte Alkalilösung (2 Proc. Alkali enthaltend) bewirkt ein sehr bedeutendes Aufquellen der Stärke. Eine concentrirtere

Kalilauge bewirkt bei mehrstündigem Kochen ein Flüssigwerden des zuerst entstandenen Kleisters; Alkohol bringt darin einen starken Niederschlag hervor, der durch Waschen mit dieser Flüssigkeit nicht vom Alkali zu befreien ist; aber nach der Neutralisation mit Essigsäure entsteht auf Zusatz von Alkohol ein voluminöses Magma, das an Alkohol vollständig die essigsauren Salze abgiebt. In noch feuchtem Zustande oder getrocknet löst sich der Niederschlag nicht oder sehr unbedeutend in kaltem oder kochendem Wasser, sondern wird nur durchscheinend, ohne einen Kleister zu bilden, bläut sich mit Jodtinctur und besitzt das Rotationsvermögen $[\alpha] = + 211^0$. (Béchamp l. c.)

Stärke absorbirt in der Kälte langsam Fluorbor und wird flüssig.

Bei der Destillation mit Salzsäure und Braunstein geht unter anderen Producten Chloral über. (Städeler, Ann. 61, 101.)

Durch Brom wird der Stärkekleister gelb gefärbt. Mit Jod giebt er einen blauen Niederschlag von Jodstärke, welche eine schwache chemische Verbindung ist. Beim Kochen verschwindet die blaue Farbe, kommt aber beim Erkalten wieder zum Vorschein; bei anhaltendem Kochen wird das Jod vollständig verflüchtigt. Die blaue Farbe der Jodstärke verschwindet ebenfalls durch Alkohol, Kali, Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, Chlor, Salpetersäure u. s. w.

In einer Lösung des basisch schwefelsauren Kupfers in Ammoniak quillt die Stärke auf, ohne sich zu lösen.

Der Stärkekleister giebt mit Kalk- und Barytwasser Niederschläge, die nach einiger Zeit elastisch und zähe werden, mit Bleizucker und Ammoniak einen Niederschlag ($2\,C_6H_9PbO_5 + Pb_2O$?) und auch mit Gerbsäurelösung einen Niederschlag.

Lösliche Stärke, $C_6H_{10}O_5$ (Béchamp, Ann. de Chim. et de Phys. [3.] 48, 458). — Sie bildet sich bei Behandlung der Stärke mit Chlorzink, (Diastase?), concentrirten und verdünnten Säuren (siehe oben). — Man lässt (Diastase? oder) verdünnte Schwefelsäure so lange auf Stärkekleister einwirken, bis Jod keine rein blaue sondern violette Färbung hervorbringt, sättigt dann die Schwefelsäure mit kohlensaurem Barium (oder unterbricht die Einwirkung der Diastase durch Aufkochen), fällt das Filtrat mit Alkohol, wäscht den Niederschlag mit derselben Flüssigkeit und trocknet ihn. — 5 Th. Stärke werden mit 20 Th. Eisessig 6 Stunden auf 100° im zugeschmolzenen Rohr erhitzt, der Inhalt auf einem Filter mit Alkohol gewaschen und dann getrocknet. — Es werden 3 Th. Stärke mit 2 Th. concentrirter Schwefelsäure in einem Mörser zerrieben; nach einer halben Stunde wird unter fortwährendem Reiben Alkohol zugesetzt und das sich bildende weisse Pulver mit Alkohol gewaschen.

Die mit Eisessig dargestellte lösliche Stärke gleicht nach dem Trocknen unter dem Mikroskop vollkommen der gewöhnlichen Stärke, die aus einer Lösung gefällte ist ein weisses Pulver; sie löst sich leicht in kaltem und heissem Wasser und die Lösung kann zum Syrup verdunstet werden, ohne dass sich etwas abscheidet, Weingeist fällt aus dieser Lösung die Stärke (weit leichter als Dextrin) in Flocken, die bald pulverig werden. — Die Lösung lenkt die Polarisationsebene nach rechts $[\alpha] = + 211^0$, und das Rotationsvermögen wird nicht beim

Stehen oder Erwärmen der Lösung verändert; Jod färbt die Lösung blau, Kalkwasser, Barytwasser und Gerbsäure bringen einen starken Niederschlag hervor.

Verdünnte Säuren (und Diastase?) verwandeln die lösliche Stärke in Dextrin.

Die aus der löslichen Stärke dargestellte Jodstärke ist nach dem Trocknen eine gummiartige, schwarzblaue, glänzende Masse, die sich in reinem Wasser mit blauer Farbe löst und durch vorsichtigen Zusatz von Weingeist oder von Salzsäure oder Schwefelsäure aus dieser Lösung gefällt werden kann.

Xyloidin, $\left.\begin{matrix}C_6 H_9 O_4 \\ N O_2\end{matrix}\right\} O$ (?). — Stärke löst sich in concentrirtester Salpetersäure in einigen Minuten ohne Gasentwickelung und Wasser fällt aus der Lösung Xyloidin als weisse körnige Masse (Braconnot 1833. Ann. de Chim. et de Phys. 52, 290). Aus 100 Th. Stärke werden 128 bis 130 Th. Xyloidin gewonnen. Nach dem Trocknen ist es ein weisses Pulver, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und verdünnter Kalilauge, löslich in Salpetersäure, Essigsäure, Salzsäure, das bei 180° mit Heftigkeit unter Hinterlassung von Kohle verbrennt und durch einen Schlag detonirt. — Das Xyloidin entwickelt mit Eisenchlorür Stickoxyd und es bildet sich lösliche Stärke. (Béchamp, Ann. de Chim. et de Phys. [3.] 48, 458.)

§. 303. Inulin, $C_6 H_{10} O_5$ (bei 100°). — Es findet sich in den Wurzelknollen der Georginen, der Alantwurzel, den Erdäpfeln, der Cichorienwurzel u. s. w. — Die zum Brei zerriebene Wurzel wird auf einem Haarsiebe mit fliessendem Wasser ausgewaschen, das aus der abgelaufenen Flüssigkeit beim Stehen sich abscheidende Inulin mit Wasser gewaschen und getrocknet. — Die Wurzel wird mit Wasser gekocht, die heisse Flüssigkeit colirt und bis zum Erscheinen einer Haut eingedampft, beim Erkalten scheidet sich das Inulin pulverförmig ab (Parnell, Ann. 39, 213). — Aus dem heiss bereiteten und ziemlich weit eingedampften wässrigen Auszug der Alantwurzel fällt Weingeist das Inulin. — Weisses, zartes Pulver, wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich, ohne damit einen Kleister zu bilden; Alkohol fällt es aus der wässrigen Lösung. — Die wässrige Lösung lenkt die Polarisationsebene nach links $[\alpha] = -26°,1$. — Durch anhaltendes Kochen mit Wasser wird das Inulin in linksdrehenden Zucker verwandelt (Croockewit, Ann. 45, 184), der auch beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure (aber nicht bei Einwirkung der Diastase) entsteht. Dieser Zucker ist identisch mit dem Fruchtzucker, welcher einen Bestandtheil des modificirten Rohrzuckers ausmacht; er krystallisirt nicht und sein Rotationsvermögen nimmt beim Erwärmen der Lösung ab (Bouchardet, Compt. rend. 25, 274. Dubrunfaut, ibid. 42, 803). — Bei 190° wird das Inulin unter Schmelzung in eine süsslich schmeckende, leicht lösliche Substanz verwandelt (Pyro-Inulin); bei trockner Destillation geht braun gefärbte Essigsäure über. Jod färbt das Inulin vorübergehend gelb oder braun; rauchende Salpetersäure löst es, Wasser fällt jedoch die Lösung nicht wieder; beim Kochen mit Salpetersäure entsteht Oxalsäure (und Zuckersäure).

Kupfersalze, Silbersalze und Bleisalze werden in der Wärme bei Gegenwart von Ammoniak vom Inulin reducirt, wobei Ameisensäure entsteht.

In einer Lösung des basisch schwefelsauren Kupfers in Ammoniak löst sich das Inulin leicht auf.

Von Kalilauge wird das Inulin in der Kälte gelöst, Säuren fällen es wieder. Mit Ammoniak vermischte Inulinlösung wird durch Bleizucker gefällt, Kalkwasser, Barytwasser und Gerbsäure bringen keinen Niederschlag hervor.

§. 304. Lichenin (Moosstärke), $\text{Є}_6 H_{10} \Theta_5$. — Das Lichenin ist aus dem isländischen Moos und einigen Lichenarten dargestellt. — Zerhacktes isländisches Moos wird so lange mit kaltem Wasser, dem etwas Soda zugesetzt ist, extrahirt, als der Auszug noch bitter schmeckt, darauf mit Wasser ausgekocht und die beim Erkalten der heiss colirten Flüssigkeit sich abscheidende Gallerte getrocknet, die schwarz gefärbte Masse in heissem Wasser gelöst, filtrirt und mit Weingeist wieder gefällt (Berzelius, dessen Lehrbuch). — Das Lichenin ist in getrocknetem Zustande gelb, schwer zu pulvern, im Hydratzustande ohne Farbe, geruch- und geschmacklos; in kaltem Wasser quillt es auf, in heissem Wasser löst es sich vollständig und bildet einen dicken Schleim oder eine Gallerte, nach anhaltendem Kochen mit Wasser gelatinirt es nicht mehr, von verdünnter Schwefelsäure wird es in Zucker verwandelt, mit Salpetersäure bildet es Zuckersäure und Oxalsäure, von Jod wird es nur gelblich gefärbt. — Die wässrige Lösung wird von Bleiessig und Gerbsäure, aber nicht von Kalk- und Barytwasser gefällt.

§. 305. Dextrin, $\text{Є}_6 H_{10} \Theta_5$. — Dieses Product entsteht aus der Stärke durch Einwirkung höherer Temperatur, verdünnter Säuren und Diastase. — Auf einer Metallplatte wird Stärke so lange auf 160° erhitzt, bis sie anfängt sich zu färben (Leiocom). Stärkekleister wird mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, bis Jod keine blaue Färbung mehr hervorbringt; dann die Säure mit Kreide abgestumpft und das Filtrat verdunstet. — In einem mit Rührapparat versehenen und heizbaren Gefäss werden 25 bis 30 Th. geschrotenes Malz mit 400 Th. Wasser von 30° langsam auf 60° erwärmt, 100 Th. Stärkemehl zugefügt, unter fortwährendem Rühren die Temperatur etwa 1/2 Stunde lang nahe bei 70° erhalten, bis die milchige Flüssigkeit klar und dünnflüssig geworden ist, dann die Wärme rasch auf 100° gesteigert, um die Wirksamkeit der Diastase aufzuheben, die Flüssigkeit klar abgezogen, filtrirt und im Wasserbade oder bei 110° zum Syrup eingedampft, wobei man den Schaum abschöpft. Beim Erkalten erstarrt die Masse zu einer Gallerte, die in dünnen Schichten in einer Trockenstube getrocknet wird. Zur vollkommenen Reinigung stellt man aus dem Dextrin eine concentrirte Lösung dar, fällt diese mit Weingeist (Zucker bleibt gelöst), löst den aus Stärke und Dextrin bestehenden Niederschlag in kaltem Wasser, filtrirt und fällt nochmals mit Weingeist (Payen und Persoz, Ann. de Chim. et de Phys. 53, 73). Sollte noch lösliche Stärke dem Dextrin anhängen, so kann man die wässrige Lösung partiell mit Weingeist fällen, die ersten flockigen Niederschläge enthalten die lösliche Stärke, zuletzt fällt Dextrin als syrupartige Masse.

Das getrocknete Dextrin gleicht dem arabischen Gummi, schon bei 125° bis 130° wird es gelblich und bei 225° beginnt es zu schmelzen; es löst sich leicht in Wasser und die Lösung wird beim Abdampfen syrupartig, löst sich auch in schwachem aber nicht in concen-

trirtem Weingeist; nach Anthon (Centralbl. 1860, 347) ist das Dextrin in Alkohol von 0,880 noch völlig unlöslich, löst sich aber in Weingeist von 0,910 schon in geringer Menge und in Alkohol von 0,950, besonders in der Wärme, bedeutend. — Die Lösung lenkt die Polarisationsebene nach rechts ab $[\alpha] = + 138^{0},7$, wird nicht von Jod blau gefärbt, ist nicht gährungsfähig, wird von Barytwasser nicht gefällt, giebt aber mit einer Lösung des Baryts in Holzgeist einen Niederschlag; Bleizucker und Bleiessig fällen Dextrinlösung erst nach Zusatz von Ammoniak und der Niederschlag, $\Theta_6 H_{10} \Theta_5, Pb_2 \Theta$, färbt sich bei 180^0. Mit kalischer Kupferlösung bildet das Dextrin in der Kälte eine blaue Flüssigkeit, aus welcher sich bei 85^0 Kupferoxydul abscheiden soll; wahrscheinlich wird diese Reduction nur von beigemengtem Zucker bewirkt. Von Salpetersäure wird das Dextrin in Oxalsäure, von verdünnter Schwefelsäure in Traubenzucker verwandelt. (Nach Musculus wirkt Diastase nicht auf Dextrin ein. Vergl. S. 586).

Das Dextrin wird als Nahrungsmittel, zum Appretiren in der Färberei, zum Leimen des Papiers u. s. w. angewandt.

(Lösliche Stärke und Dextrin sind zuweilen verwechselt, das Verhalten gegen Jod und Barytwasser unterscheidet sie leicht.)

§. 306. Diastase. — Die Umwandlung der Stärke in Zucker kann durch verschiedene Stoffe bewirkt werden, z. B. Speichel, pankreatischen Saft, in Umsetzung begriffene eiweissartige Stoffe; schon 1812 (Schweigger's Journ. 14, 389) wies Kirchhoff nach, dass der Kleber in den Getreidearten diese Umwandlung bewirke, und 1833 wurden von Saussure (Pogg. Ann. 32, 194) ähnliche Versuche angestellt. Um dieselbe Zeit zeigten Payen und Persoz (Ann. de Chim. et de Phys. 53, 73), dass beim Keimen der Getreidearten die Eiweissstoffe eine Umwandlung erlitten, welche sie vorzugsweise geeignet zur Zuckerbildung mache, und sie belegten die abgeschiedenen, mit dieser Eigenschaft begabten Stoffe mit dem Namen Diastase. — Gekeimte und geschrotene Gerste (Malz) lässt man einige Zeit mit kaltem Wasser stehen, presst sie dann aus, erwärmt die filtrirte Flüssigkeit auf 70^0, um eine stickstoffhaltige Substanz zu fällen, und versetzt die nochmals filtrirte Flüssigkeit mit Alkohol; der Niederschlag wird wieder in Wasser gelöst und noch einmal mit Weingeist gefällt. Die auf diese Art gewonnene sogenannte Diastase ist fest, weiss, amorph, löslich in Wasser und schwachem Weingeist, unlöslich in starkem Weingeist und geschmacklos; die wässrige Lösung ist neutral, wird leicht sauer und giebt mit Bleiessig keinen Niederschlag. Sie vermag 2000 Th. Stärkemehl bei 75^0 in Zucker (und Dextrin S. 586) zu verwandeln. Im feuchten Zustande zersetzt sie sich schnell bei 90^0.

§. 307. Cellulose, Holzfaser, $\Theta_6 H_{10} \Theta_5$ oder $\Theta_{12} H_{20} \Theta_{10}$. — Sie ist das Material, aus welchem die Zellenwände sämmtlicher Pflanzen bestehen (Payen, Ann. des Sciences naturelles 1839 und 1840). Sie findet sich in dem Mark, der Baumwolle und den jungen Pflanzentheilen in ziemlich reinem Zustande; in dem Holze zugleich mit fremdartigen Stoffen, die theils in der Zelle abgelagert sind, theils die Zellenwände durchdringen und die mannigfaltigen Cohäsionsverhältnisse des Holzes bedingen. — Nach Fremy (Jahresber. 1859, 537) besteht das Holzgewebe aus den Fasern, dem Zellgewebe und den eigentlichen Gefässen. — Zur Darstellung der Gefässe wird Holz mit verdünnter Kalilauge, dann mit Salzsäure von steigender Concentration, zuletzt mit rauchender behandelt, endlich mit kalter Schwefelsäure ausgezogen und das Rückständige mit Wasser, Weingeist

und Aether gewaschen; die übrigbleibende Substanz, Vasculose, ist unlöslich in concentrirten Säuren und Kupferoxyd-Ammoniak, löslich in concentrirter Kalilauge. — Zur Darstellung der Holzfaser werden Holzspähne mit concentrirter Kalilauge behandelt, worin sich die Markstrahlen und Gefässe lösen, bei Behandlung mit Wasser bleibt die Holzfaser zurück, die mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen wird. Diese Holzfasern, Fibrose, sind weiss und leicht verfilzbar, lösen sich in concentrirter Schwefelsäure, aber nicht in wässrigen Alkalien und in wässrigem Kupferoxyd-Ammoniak erst dann, wenn sie durch chemische Agentien verändert sind; in concentrirter Schwefelsäure löst sich die Fibrose ohne Dextrin zu bilden, denn Wasser fällt aus dieser Lösung eine durchscheinende, dicke Gallerte.

Zur Reindarstellung der Cellulose wendet man Leinwand, Baumwolle oder Hollundermark an, die man nach einander mit Wasser und sehr verdünnter Kalilauge auskocht, dann mit Chlorwasser behandelt, darauf wieder mit verdünnter Essigsäure, Alkohol, Aether und Wasser auskocht und endlich bei 100° trocknet.

Die Cellulose ist amorph, weiss, besitzt nach ihrer Abstammung verschiedene Cohäsion, hat ein spec. Gew. von etwa 1,5, löst sich nicht in Wasser, Alkohol, Aether, den Oelen verdünnter Säuren und kaum in den verdünnten Alkalien.

Viele Arten der Cellulose — die Bastfasern aller Pflanzen und das Utriculargewebe der Früchte — lösen sich in einer Auflösung des Kupferoxydhydrats in Ammoniak klar auf (frisch gefälltes und ausgewaschenes Kupferoxydhydrat wird in möglichst wenig concentrirtem Ammoniak gelöst). Aus dieser Lösung wird sie von Säuren, concentrirten Lösungen der Alkalisalze, Honig, Gummi und Zuckerlösung wieder amorph gefällt. Der Niederschlag gleicht im feuchten Zustande dem Thonerdehydrat, trocknet im Wasserbade zu einer hornartigen, durchscheinenden spröden Masse ein, löst sich in Salzsäure von solcher Verdünnung, dass Papier, Baumwolle u. s. w. sich nicht darin lösen, und wird von Jodkalium bei nachherigem Zusatz von Chlorwasser braun gefärbt; nach dem Trocknen nimmt er auf Zusatz von Jodtinctur eine violette oder weinrothe, nach Zusatz eines Tropfens Chlorzink oder concentrirter Schwefelsäure eine schön blaue Färbung an (Schweizer, Centralbl. 1858, 49. Schlossberger, Ann. 107, 23).

Nach Fremy (Jahresber. 1859, 530) löst sich das Mark der Bäume und die Holzfaser nicht in Kupferoxyd-Ammoniak, erhält aber diese Eigenschaft durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren (auch Essigsäure, Payen) oder Alkalien; das schwammige Gewebe der Champignons ist aber auch nach dem Kochen mit verdünnten Mineralsäuren unlöslich in Kupferoxyd-Ammoniak. Die erst nach der Behandlung mit chemischen Agentien in diesem Reagens löslich werdende Cellulose nennt er Paracellulose.

Die reine Cellulose ändert sich nicht an der Luft, aber in Berührung mit stickstoffhaltigen Stoffen, die wie Fermente wirken, verwest sie und liefert humusartige Verbindungen.

Beim Zusammenreiben der Cellulose (Papier z. B.) mit concentrirter Schwefelsäure, die man tropfenweise hinzufügt, entsteht eine wenig gefärbte, dicke Masse, dieselbe enthält eine sogenannte gepaarte Schwefelsäure und (Holz-?)Dextrin; wird nach dem Verdünnen mit Wasser gekocht, so entsteht Traubenzucker (Braconnot, Ann. de Chim. et de Phys. 12, 172). — Nach Béchamp (Ann. 100, 364) kann die in

concentrirter Schwefelsäure oder Salzsäure gelöste Cellulose daraus in Form einer gelatinösen in kaltem und heissem Wasser unlöslichen Masse abgeschieden werden; mit denselben Säuren in Berührung kann sie in eine in kaltem Wasser lösliche, optisch unwirksame Substanz verwandelt werden: lösliche Cellulose; unter Einfluss derselben Säuren endlich verwandelt sie sich in ein Cellulose-Dextrin, dessen Rotationsvermögen geringer ist, als das des aus Stärke dargestellten Dextrins; verdünnte Säuren verwandeln alle diese Producte in Zucker.

Papier einige Secunden in eine Mischung von 1 Vol. Schwefelsäure und $1/2$ Vol. Wasser bei einer 15^0 nicht übersteigenden Temperatur getaucht und dann mit Wasser und verdünntem Ammoniak ausgewaschen, verwandelt sich in vegetabilisches Pergament. Dieses gleicht fast vollständig dem thierischen Pergament, ist durchscheinend, besitzt weit grössere Cohäsion als gewöhnliches Papier, wird von Wasser in eine schlüpfrige Masse verwandelt und ändert sich beim Kochen mit demselben nicht, denn beim Trocknen erhält man es wieder mit seinen ursprünglichen Eigenschaften, bei Diffusionsversuchen und endosmotischen Untersuchungen lässt es sich wie thierische Haut gebrauchen. (Hofmann, Ann. 112, 243.) — Nach Ferwer (Centralbl. 1861, 190) besteht das Pergamentpapier grösstentheils aus unverändertem Papier, dessen Fasern von Amyloid — zwischen Stärke und Cellulose stehende Substanz — zusammengehalten werden. Das Amyloid entsteht, wenn in 30 Th. Schwefelsäure (4 Säure und 1 Wasser) 1 Th. Baumwolle getragen wird, welche sich nach $1/2$ Minute zu einer gallertartigen Masse, nach 15 Minuten zu einer Flüssigkeit von der Consistenz des Zuckersyrups gelöst hat; Wasser fällt daraus das Amyloid als flockig gelatinöse Masse, die sich gegen Säuren und Alkalien, Chlorzink und Kupferoxydammoniak wie Cellulose verhält, von Jodlösung blau gefärbt wird. Mit Wasser quillt das Amyloid kleisterähnlich auf, trocknet auf Glas gestrichen zu einer fest haftenden, dünnen, durchscheinenden Haut, lässt sich von Papier nach dem Trocknen leicht wieder ablösen, wird es aber aus seiner Lösung in Schwefelsäure unmittelbar auf die Pflanzenfaser durch Wasser gefällt, wie es bei der Darstellung des Pergamentpapiers geschieht, so bleibt es nach dem Trocknen untrennbar mit der Faser verbunden. Unter dem Mikroskop erkennt man auch die Fasern am Pergamentpapier, die mit einer dünnen durchsichtigen Haut überzogen sind; letztere färbt sich mit Jod blau.

Kochende Salzsäure verwandelt die Leinwand in ein feines Pulver, ohne die Zusammensetzung zu ändern. Sehr concentrirte Salzsäure löst die Cellulose leicht auf und Wasser fällt sie nach kurzer Zeit wieder heraus. Concentrirteste Salpetersäure oder ein Gemisch derselben mit concentrirter Schwefelsäure verwandeln die Cellulose in Pyroxylin; beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure entsteht Oxalsäure. — Chlor zersetzt die Cellulose bei Gegenwart von Wasser unter Kohlensäureentwickelung. — Jod färbt die Cellulose blau, nachdem sie vorher mit concentrirter Schwefelsäure oder Alkalien behandelt ist. — Fluorbor schwärzt die Cellulose sogleich. — Kalilauge verursacht ein Aufblähen der Cellulose und zerstört sie sehr langsam. Nach dem Erhitzen mit Kalihydrat auf 150^0 bis 190^0, Lösen des Products in Wasser und Fällen mit Salzsäure ist die Cellulose in eine Substanz verwandelt, die sich in der Kälte in alkalihaltigem Wasser löst (Pelouze). Beim stärkeren Schmelzen mit Kalihydrat entwickeln sich Wasserstoff und

Holzgeist und im Rückstande ist oxalsaures oder ameisensaures, essigsaures und kohlensaures Kalium.

Baumwollene Gewebe ziehen sich zusammen, wenn sie in concentrirte Kalilauge oder Natronlauge getaucht werden (Mercer), nach dem Abpressen und Waschen mit absolutem Alkohol bleiben Verbindungen der Cellulose mit dem Alkali zurück, $[4(C_6H_{10}O_5), Na_2O$ und $4(C_6H_{10}O_5), K_2O]$, welchen alles Alkali durch Waschen mit reinem Wasser entzogen wird. (Gladstone, Journ. f. prakt. Chem. 56, 247.)

§. 308. Pyroxylin, Schiessbaumwolle. — Man versteht hierunter Verbindungen von verschiedener Zusammensetzung, die durch Einwirkung der concentrirtesten Salpetersäure, oder eines Gemisches derselben mit concentrirter Schwefelsäure, oder eines Gemisches von Salpeter und Schwefelsäure auf Baumwolle (oder andere Pflanzenfaser) gewonnen werden. Nach Béchamp (Ann. de Chim. et de Phys. [3.] 37, 207; 46, 338) gehören sie mit den Salpetersäureäthern in eine Classe und sind zusammengesetzt:

$$\left.\begin{matrix} C_{12}H_{17}O_7 \\ (NO_2)_3 \end{matrix}\right\} O_3, \quad 2\left[\left.\begin{matrix} C_{12}H_{16}O_6 \\ (NO_2)_4 \end{matrix}\right\} O_4\right] + H_2O, \quad \left.\begin{matrix} C_{12}H_{15}O_5 \\ (NO_2)_5 \end{matrix}\right\} O_5 + H_2O.$$

Baumwolle wird 12 bis 15 Minuten in die concentrirteste Salpetersäure getaucht, mit grossen Mengen Wasser ausgewaschen und nach Entfernung aller Säure bei möglichst niedriger Temperatur (unter 100°) getrocknet. — Vortheilhafter taucht man die Baumwolle in ein Gemisch von gleichen Theilen concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure, oder wendet auf 1 Th. Baumwolle eine aus 2 Th. Salpeter und 3 Th. concentrirter Schwefelsäure dargestellte Mischung an und wäscht nach 6 bis 10 Minuten dauernder Einwirkung mit vielem Wasser. — Wird die Baumwolle mit einer noch warmen Mischung der genannten Substanzen behandelt, so löst sie sich in Aetherweingeist (kann zur Darstellung des Collodions benutzt werden), ist die Mischung dagegen kalt angewandt, so löst sich die Schiessbaumwolle nicht in Aetherweingeist, erlangt aber diese Eigenschaft durch nochmaliges Eintauchen in die warme Säure.

Die so dargestellte Schiessbaumwolle scheint Pentanitropyroxylin und $\left.\begin{matrix} C_{12}H_{15}O_5 \\ (NO_2)_5 \end{matrix}\right\} O_5 + H_2O$ zusammengesetzt zu sein, aus 100 Th. Baumwolle müssten dann 175 Th. Schiessbaumwolle entstehen, von verschiedenen Chemikern ist eine Zunahme von 100 auf 168 bis 176 Th. beobachtet. — Sie besitzt noch vollkommen das Ansehen der gewöhnlichen Baumwolle, ist unlöslich in Wasser, in Alkohol, in Aether, in Essigsäure und in verdünnter Salpetersäure; sie löst sich in rauchender Salpetersäure und wird durch Wasser oder concentrirte Schwefelsäure wieder aus dieser Lösung gefällt, ferner in Essigäther, Aceton und je nach der Darstellung (siehe oben) in einer Mischung von Alkohol und Aether.

Die Lösung in Aetherweingeist (2 Th. Schiessbaumwolle, 20 Th. Alkohol und 80 Th. Aether) ist durchsichtig, dickflüssig und lässt auf eine Fläche gestrichen eine feine, durchsichtige, feste, für Wasser undurchdringliche Haut. Man benutzt diese unter dem Namen Collodion bekannte Lösung in der Chirurgie und Photographie.

In kochender Salzsäure löst sie sich unter Chlorentwickelung, von Schwefelsäure, die mit 1 Mol. Wasser verdünnt ist, wird sie nicht ge-

löst, wenn man aber nach 24 Stunden die abgegossene und mit Wasser vermischte Säure destillirt, geht Salpetersäure über.

Die Schiessbaumwolle detonirt heftig beim Daraufschlagen mit einem harten Körper, explodirt beim Erwärmen, im Luftstrom zuweilen schon unter 100°, im verschlossenen Raum erst über 180° und liefert ein Gas, welches aus Kohlensäure, Kohlenoxyd, Stickoxyd, Stickstoff, Wasserdampf und brennbaren Gasen besteht. In trocknem Zustande zersetzt sie sich langsam unter Gewichtsabnahme bei 100°, im feuchten Zustande schon unter 100°. In verschlossenen Gefässen lange Zeit (13 Jahre) aufbewahrte Schiessbaumwolle kann sich in Oxalsäure und eine dem Gummi vollkommen gleichende Masse zerlegen (Hofmann, Ann. 115, 282). — Die Schiessbaumwolle wird zum Sprengen benutzt und man hat versucht sie statt des Schiesspulvers in Feuerwaffen anzuwenden. Obgleich die Schiessbaumwolle die Kugel mit derselben Kraft fortschleudert wie das vierfache Gewicht Schiesspulver, so hat sie doch die Stelle des letzteren bis jetzt nicht ersetzen können: ihre Darstellung ist mit zu grosser Gefahr verknüpft, sie zersetzt sich beim Aufbewahren und verliert an Wirksamkeit, sie verbrennt zu momentan und zerschmettert deshalb leicht die Waffen und ist endlich nicht so billig als Schiesspulver.

Die Lösung der Schiessbaumwolle in Aetherweingeist verflüssigt sich beim Einleiten von Ammoniakgas und liefert nach halbstündigem Durchleiten beim Eingiessen in ihr zwanzigfaches Volum Wasser einen weissen pulvrigen Niederschlag von Tetranitropyroxylin:

$$\left(\text{bei } 100^{0} = 2\left[\begin{matrix}C_{12}H_{16}O_{6}\\(NO_{2})_{4}\end{matrix}\right\}O_{4}\right] + H_{2}O\Big),$$

während salpetersaures Ammonium in Lösung bleibt. — Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben, wie beim Pentanitropyroxylin, aber es entwickelt bis 145° oder 150° im Röhrchen erhitzt rothe Dämpfe und verpufft bei 158° mit Hinterlassung von Kohle. (Béchamp.)

Wässrige Kalilauge löst die Schiessbaumwolle. Unterbricht man die Einwirkung, wenn bei 60° bis 80° noch ein Theil der Schiessbaumwolle ungelöst ist, so liefert das Filtrat mit Säuren einen gelatinösen, noch verpuffenden und in kochendem Weingeist oder in kaltem Aetherweingeist löslichen Niederschlag; die Lösung desselben in Aetherweingeist wird von ammoniakalischer Bleizuckerlösung gefällt. Digerirt man aber die Schiessbaumwolle längere Zeit bei 50° bis 60° mit der Kalilauge, so tritt zuletzt Bräunung ein und die Lösung enthält vor dem Eintreten dieser Erscheinung Zucker; man braucht nur mit verdünnter Schwefelsäure zu neutralisiren, im Wasserbade einzudampfen und den Rückstand mit Weingeist auszuziehen, der dann beim Verdunsten gährungsfähigen Zucker liefert. (Béchamp.)

Alkoholische Kalilösung verhält sich zu einer Lösung der Schiessbaumwolle in Aetherweingeist ganz anders. Beim Vermischen wird das Collodion plötzlich flüssig und setzt dann ein gelatinöses Magma ab, das sich auf Zusatz von wenig Wasser zu einer dicken Masse ver-

einigt; dieselbe löst sich leicht in Wasser und setzt auf Zusatz von Essigsäure gallertartiges Trinitropyroxylin:

$$\left.\begin{matrix}C_{12}H_{17}O_7\\(NO_2)_3\end{matrix}\right\}O_3,$$

ab. — Nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen bei 100° bildet es gelbliche, harte, dem Gummi gleichende Stücke, ist unlöslich in Wasser und Aether; bildet mit starkem Weingeist eine filtrirbare, dünnflüssige Lösung und wird daraus durch Wasser nur langsam gefällt; es wird von kochender, nicht von kalter Essigsäure gelöst, ferner von rauchender Salpetersäure und von Alkalien, von heisser Salzsäure unter Chlorentwickelung und verpufft, ohne vorher rothe Dämpfe zu liefern, beim Erhitzen auf 165° in einem Rohr. (Béchamp.)

Eine Eisenchlorürlösung verwandelt das Pyroxylin langsam in der Kälte, rasch in der Wärme, wieder in Cellulose; wendet man das Pentanitropyroxylin (Schiessbaumwolle) an, so wird Baumwolle mit allen ihren Eigenschaften regenerirt.

Die Schiessbaumwolle wird mit einer Eisenchlorürlösung so lange auf 100° erwärmt, als sich noch Stickoxyd entwickelt, dann mit Wasser gewaschen, mit heisser verdünnter Salzsäure vom ausgeschiedenen Eisenoxyd befreit und wieder gewaschen; 100 Th. Schiessbaumwolle liefern 56,7 Th. Baumwolle.

Essigsaures Eisen(oxydul) bewirkt dieselbe Reduction, aber ohne Entwickelung von Stickoxyd, sondern aller Stickstoff findet sich als Ammoniak in Lösung.

Schwefelwasserstoff scheint die Lösung des Pentanitropyroxylin in Aetherweingeist unverändert zu lassen, in der Lösung des Tetranitropyroxylins scheidet sich langsam, in der des Trinitropyroxylins etwas schneller Schwefel ab. (Béchamp.)

§. 309. Tunicin, $C_6H_{10}O_5$. — Von C. Schmidt (Ann. 54, 318) wurde in den Ascidien (Ascidia mammillaris) eine der Cellulose gleichende Substanz von der durch obige Formel ausgedrückten Zusammensetzung entdeckt. Behandelt man den Sack der Ascidien mit Wasser, Alkohol, Aether, verdünnten Säuren und Alkalien, so bleibt ein klares, farbloses Gewebe grosser kernloser Zellen zurück. Nach Berthelot (Ann. de Chim. et de Phys. 1859, 56, 149) ist das Tunicin getrocknet eine weisse, durchscheinende, amorphe Masse, die unter dem Mikroskop fasrige Structur erkennen lässt; bei Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure und Jodsolution nimmt es eine bläuliche Färbung an. Mit verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure kann es ohne Veränderung zu erleiden gekocht werden. Beim Auflösen in concentrirter Schwefelsäure und Kochen der mit Wasser verdünnten Lösung entsteht Zucker. Fluorbor wirkt nicht auf das trockne Tunicin ein; im feuchten Zustande absorbirt es das Gas, verflüssigt sich und bildet mit Wasser eine Lösung, die Spuren Zucker zu enthalten scheint.

§. 310. Pectinstoffe. — Diese Verbindungen sind von verschiedenen Chemikern untersucht, ohne dass ihre Natur hinlänglich aufgeklärt worden wäre. — Frémy (Ann. 67, 257); ferner derselbe (Journ.

de Pharm. [2.] 26, 368), Braconnot (Ann. de Chim. et de Phys. 1825, 28, 173. 30, 96), Regnault (Journ. de Pharm. 24, 201), Chodnew (Ann. 51, 355), u. a.

In den unreifen Früchten und in einigen Wurzeln, z. B. in den Rüben, soll eine in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche und bis jetzt noch nicht isolirte, stickstofffreie Substanz vorkommen, Pectose genannt. Diese wird beim Reifen der Früchte oder durch Kochen mit verdünnten Säuren in eine in Wasser lösliche, neutrale Substanz, Pectin übergeführt, welche ihrerseits wieder durch länger dauernde Einwirkung der Säuren oder Alkalien in Parapectin, Metapectin, Pectosinsäure, Pectinsäure, Parapectinsäure und Metapectinsäure sich verwandeln soll; auch in überreifen Früchten findet sich Metapectinsäure.

Wegen der Unfähigkeit dieser Stoffe zu krystallisiren und der Schwierigkeit sie rein darzustellen, namentlich frei von Aschenbestandtheilen, hat man ihre Zusammensetzung noch nicht mit Sicherheit erforscht; vielleicht sind sie isomerisch (Ɛ = 40 bis 45 Proc.; H = 4,5 bis 5,9 Proc.). Sie geben mit Wasser gummiartige Lösungen oder Gallerten, sind theilweise in Wasser löslich, in Weingeist und Aether alle unlöslich, sind geruchlos und geschmacklos, optisch unwirksam, werden bei 200^0 zersetzt und liefern bei Behandlung mit Salpetersäure Schleimsäure (Frémy); die einzelnen Verbindungen entstehen aus den anderen durch Einwirkung der Säuren, Alkalien und eines eigenthümlichen Ferments, der Pectase.

Pectase. — Dieses Ferment kommt im löslichen Zustande in den Rüben, im unlöslichen in den sauren Früchten vor. Aus dem ausgepressten Safte der Rüben lässt es sich durch Weingeist fällen und ist dann unlöslich in Wasser geworden; bringt man diesen nicht krystallinischen Niederschlag in eine 30^0 warme Pectinlösung, so wird das Pectin in eine in kaltem Wasser unlösliche Gallerte verwandelt. Der aus sauren Früchten (unreifen Aepfeln) gepresste Saft bringt keine Veränderung in einer Pectinlösung hervor, während der Pressrückstand sich wie Pectase verhält.

Beim Kochen mit Kalkmilch verwandelt sich die Pectase in Metapectinsäure.

Pectin. — Der filtrirte Saft reifer Birnen wird mit Oxalsäure vom Kalk, mit Gerbsäure von albuminartigen Stoffen befreit und dann mit Alkohol daraus Pectin gefällt, welches durch mehrmaliges Lösen in Wasser und Fällen mit Weingeist gereinigt wird. — Mit Wasser bildet das Pectin eine gummiartige Lösung. Das mit Alkohol aus einer verdünnten Lösung gefällte Pectin erscheint als Gallerte, das aus concentrirter Lösung abgeschiedene in Form von Fäden; die Lösung wird nicht von neutralem, dagegen von basisch essigsaurem Blei gefällt. Siedendes Wasser verwandelt es in Parapectin, heisse verdünnte Säuren in Metapectin, Alkalien bilden damit pectinsaure Salze und Pectase erzeugt daraus Pectosinsäure.

Parapectin. — Es entsteht bei mehrstündigem Kochen der Pectinlösung und unterscheidet sich von dem Pectin vorzüglich dadurch, dass es von neutralem essigsaurem Blei gefällt wird.

Metapectin. — Pectin oder Parapectin werden beim Kochen mit Säuren zu Metapectin, das Lackmus röthet, Chlorbarium färbt und mit Säuren in Wasser lösliche, in Alkohol unlösliche Verbindungen eingeht.

Pectosinsäure. — Pectase oder kalte verdünnte Lösungen der Alkalien oder kohlensauren Alkalien lässt man auf Pectinlösung einwirken; letztere bilden Salze der Pectosinsäure, die mit einer Säure zersetzt werden. — Sie ist unlöslich in säurehaltigem Wasser, schwer löslich in kaltem Wasser, löst sich aber beim Kochen mit demselben und scheidet sich beim Erkalten wieder gallertartig ab. — Längeres Kochen mit Wasser, andauernde Einwirkung der Pectase und überschüssige Alkalien verwandeln sie in Pectinsäure. Ihre Salze sind gallertartig.

Pectinsäure (nach Chodnew eine zweibasische Säure von der Zusammensetzung $C_{14}H_{22}O_{14}$, nach Frémy ebenfalls zweibasisch und $C_{16}H_{22}O_{15}$ zusammengesetzt). — Pectin kocht man lange mit Wasser oder lässt Pectase anhaltend damit in Berührung oder lässt Alkalien im Ueberschuss einwirken. Zerriebene und gut gewaschene Rüben kocht man mit verdünnter Salzsäure, die filtrirte pectinhaltige Flüssigkeit mit Sodalösung, wobei pectinsaures Natrium entsteht, und fällt mit Säuren aus dem Filtrat Pectinsäure. — In Wasser unlösliche Gallerte, die Lackmus röthet und zu einer durchsichtigen Masse eintrocknet. Wasser, in welchem geringe Mengen Alkalisalze enthalten sind, löst die Pectinsäure, siedende concentrirte Lösungen der Alkalien zersetzen sie und aus der Lösung fällen Säuren dann keine Pectinsäure mehr. Beim Kochen mit verdünnten Säuren sollen Humuskörper und Zucker entstehen (Chodnew), nach Anderen nur Metapectinsäure (Frémy). — Bei anhaltendem Kochen mit Wasser setzt sich die Pectinsäure zu zerfliesslicher Metapectinsäure um. — Die pectinsauren Salze sind gallertartig, die der Alkalien löslich in Wasser, die übrigen Niederschläge.

Parapectinsäure. — Sie entsteht bei mehrstündigem Kochen der Pectinsäure oder ihrer Salze mit Wasser. Sie ist löslich in Wasser, röthet Lackmus, bildet mit den Alkalien lösliche Salze und fällt Bleizuckerlösung.

Metapectinsäure. — Das Pectin geht in einigen Tagen beim Stehen seiner Lösung, rascher bei Gegenwart von Pectase, beim Kochen mit verdünnten starken Säuren und bei Einwirkung überschüssiger Alkalien in Metapectinsäure über. Dieselbe Säure entsteht beim längeren Stehen oder Kochen der Pectinsäure oder Parapectinsäure mit Wasser. — Zerriebene und ausgewaschene Runkelrüben kocht man eine Stunde mit Kalkmilch, versetzt die ausgepresste und zum Syrup verdampfte Flüssigkeit mit Alkohol, zerlegt das gefällte Calciumsalz mit Oxalsäure, neutralisirt die noch unreine Säure mit Ammoniak, fällt mit Bleizucker aus der Lösung Spuren von Farbstoff, Phosphorsäure u. s. w. und aus dem Filtrat mit Ammoniak metapectinsaures Blei, das mit Schwefelwasserstoff zerlegt wird. — Die Metapectinsäure ist leicht löslich in Wasser, wird durch Alkohol aus dieser Lösung nicht gefällt, bildet mit den Basen lösliche Salze und wird nur von basisch essigsaurem Blei gefällt; sie reducirt alkalische Kupferlösung und zersetzt sich bei anhaltendem Kochen mit Wasser.

§. 311. Apiin ($C_{12}H_{14}O_7$?). — Es wurde von Braconnot (Ann. de Chim. et de Phys. [3.] 9, 250) und v. Planta und Wallace (Ann. 74, 262) untersucht. — Frisches Petersilienkraut wird mit kochendem Wasser ausgesogen und die beim Erkalten des heissen Filtrats sich abscheidende grüne Gallerte mit kaltem Wasser gewaschen und im Wasserbade getrocknet. Das Pulver wird mit heissem Weingeist ausgezogen, der Weingeist nach Zusatz von etwas Wasser abdestillirt, der zurückbleibende Brei auf Leinwand gegossen, abgepresst und mit der Leinwand noch mehrere Mal in heissem Weingeist ausgepresst; endlich wird die zurückbleibende Masse wiederholt mit Aether ausgekocht und unter der Luftpumpe und im Wasserbade getrocknet. — Das Apiin ist ein farbloses, geruchloses und geschmackloses Pulver, das bei 180° schmilzt, beim Erkalten zu einer glasigen Masse erstarrt, bei 200° bis 210° anfängt sich zu zersetzen; es löst sich sehr schwer in kaltem, leicht in kochendem Wasser und erstarrt beim Erkalten der Lösung zu einer Gallerte; in kaltem Weingeist ist es ziemlich, in kochendem leicht, in Aether nicht löslich. Die Lösungen werden von Eisenvitriol blutroth gefärbt und in der weingeistigen Lösung erzeugt eine eben solche Bleizuckerlösung eine gelbe Fällung. Bei anhaltendem Kochen verliert die wässrige Lösung die Eigenschaft zu gelatiniren und beim Erkalten setzen sich Flocken ab, die eine Verbindung von Apiin mit Wasser zu sein scheinen. Aehnliche Erscheinungen treten beim Kochen mit verdünnten Säuren ein, die beim Erkalten sich abscheidenden weissen Flocken sind aber aus dem Apiin durch Abgabe von Wasser entstanden. — Alkalien lösen das Apiin mit orangerother Farbe, lassen es aber beim Kochen unverändert. — Mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure erhitzt, treten Kohlensäure, Ameisensäure und Essigsäure auf.

§. 312. Mit dem Namen Huminstoffe, Ulminstoffe, Huminsäure, Ulminsäure, Quellsäure, Quellsatzsäure u. s. w. bezeichnet man braune oder schwarze Substanzen, die sich in der Ackererde, dem Torf, vielen Quellwassern u. s. w. finden und die bei Einwirkung der Alkalien oder Säuren auf Cellulose, Stärke, Gummi, Zucker und andere Stoffe entstehen. — Die in der Natur sich findenden Humusstoffe bilden sich aus Pflanzen- und Thierstoffen, die dem Lebenseinflusse entzogen in immer einfachere Verbindungen, zuletzt in Kohlensäure, Wasser und Ammoniak zerfallen; sie erleiden fortwährend Zersetzung (Fäulniss und Verwesung), variiren deshalb immer in Zusammensetzung und Eigenschaften und können keineswegs als bestimmt charakterisirte Individuen angesehen werden. Auch die künstlich durch Einwirkung der Säuren oder Alkalien aus oben genannten Stoffen dargestellten Humusverbindungen besitzen je nach der Dauer der Einwirkung oder Concentration des Reagens verschiedene Eigenschaften und Zusammensetzung.

Hinsichtlich der Zusammensetzung lässt sich im Allgemeinen anführen, dass sie Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältniss zu enthalten scheinen, in welchem sie Wasser bilden, von beiden im Verhältniss zum Kohlenstoff aber weniger, als Cellulose, Zucker u. s. w. Sie sind stickstofffrei, absorbiren aber begierig Ammoniak. Hinsichtlich der Eigenschaften lässt sich anführen, dass sie braune oder schwarze, nicht krystallisirbare, nicht flüchtige Stoffe sind, die sich entweder in Wasser, oder in Alkalien und nicht in Wasser, oder endlich nicht in Alkalien und nicht in Wasser lösen.

Wegen des Reichthums eines fruchtbaren Bodens an Humussubstanzen hat man lange Zeit geglaubt, letztere dienten unmittelbar zur Ernährung der Pflanzen, sie werden jedoch nicht von den Pflanzen assimilirt, sondern üben nur dadurch Einfluss auf die Vegetation, dass sie die physikalischen Eigenschaften des Bodens vortheilhaft ändern, eine reichliche Kohlensäurequelle sind und Ammoniak aus der Luft condensiren.

Glucoside.

§. 313. Es finden sich im Pflanzenreich viele Stoffe, welche eine den Sacchariden ähnliche Constitution besitzen und bei gewissen Metamorphosen (bei Einwirkung von Säuren, Alkalien und Fermenten) unter Aufnahme von Wasser in Zucker und andere Stoffe zerfallen. Man hat sie Glucoside genannt. Denselben schliessen sich andere Verbindungen an, die unter denselben Verhältnissen eine ähnliche Spaltung erleiden, dabei aber keinen der früher beschriebenen Zucker, sondern verwandte Körper — Orcin, Betaorcin, Phloroglucin — liefern. — Man kann endlich mit grosser Wahrscheinlichkeit voraussagen, dass noch viele der sogenannten Bitterstoffe, Farbestoffe u. s. w. bei gründlicher Untersuchung als Glucoside oder ähnliche Verbindungen erkannt werden, wie es in neuerer Zeit schon so häufig der Fall gewesen ist.

Der bei Zersetzung der Glucoside auftretende Zucker ist in der Regel Traubenzucker, seltener sind andere Zuckerarten beobachtet, z. B. Quercitrinzucker (§. 289) bei Zersetzung des Quercitrins, Mannitan (§. 290) bei Zersetzung der Chinovasäure. — Zuweilen können aus einem Glucosid zwei verschiedene zuckerähnliche Stoffe dargestellt werden; z. B. aus dem Phloridzin das Phloretin und Traubenzucker und aus dem Phloretin die Phloretinsäure und Phloroglucin.

Die zugleich mit den Zuckern auftretenden Verbindungen gehören verschiedenen Classen an: Es sind Säuren — Benzoesäure aus dem Populin —, Alkohole — Saligenin aus dem Salicin —, Aldehyde — Benzaldehyd aus dem Amygdalin —, Nitrile — Blausäure aus dem Amygdalin —, oder Stoffe, über deren Constitution noch nichts Sicheres bekannt ist und die man unter den Namen Bitterstoffe, indifferente Stoffe u. s. w. zusammengefasst hat.

Zur Abscheidung der Glucoside aus den Pflanzen wendet man sehr ähnliche Methoden an, die darauf beruhen, dass sie in der Regel nicht von Metallsalzen — ausser vielleicht von basisch essigsaurem Blei — aus ihren Lösungen gefällt werden. Man versetzt deshalb den wässrigen oder weingeistigen Auszug der Pflanze mit Bleizucker, entfernt aus dem Filtrat mit Schwefelwasserstoff das Blei und verdunstet die wieder filtrirte Flüssigkeit; den dann bleibenden Rückstand oder die während des Verdunstens abgeschiedene Verbindung reinigt man durch Umkrystallisiren aus den geeigneten Lösungsmitteln, häufig unter Zusatz von Thierkohle. Nach Rochleder (Journ. f. prakt. Chem. 71, 414) fällt Thonerdehydrat viele dieser Stoffe, andere dagegen nicht, man kann es daher mit Vortheil zur Darstellung einzelner anwenden. Ein wässriges Decoct der Kastanienrinde z. B. mit Alaunlösung und etwas Ammoniak im Ueberschuss vermischt, giebt einen rehfarbenen Niederschlag; die davon abfiltrirte weingelbe Flüssigkeit liefert nach der Neutralisation mit wenig Essigsäure beim Eindampfen über freiem Feuer, zuletzt im Wasserbade einen Rückstand, der schwefelsaures Kalium und Ammonium, etwas essigsaures Ammonium und alles Aesculin enthält; derselbe wird mit wenig starkem Alkohol ausgekocht und das beim Verdunsten des Filtrats sich abscheidende Aesculin aus wenig Weingeist umkrystallisirt. Der Thonerdeniederschlag enthält die Gerbsäure, die durch Lösen des Niederschlags in verdünnter Essigsäure, Fällen des Filtrats mit Bleizucker und Zersetzen des Niederschlags mit Schwefelwasserstoff abgeschieden wird.

Zur Zersetzung der Glucoside bedient man sich verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, der Alkalien und Fermente (Emulsin). Dasselbe Glucosid kann bei Einwirkung verschiedener Reagentien auf verschiedene Weise zerlegt werden;

so giebt Salicin mit Emulsin Zucker und Saligenin, mit Säuren Zucker und Saliretin. Rochleder (Journ. f. prakt. Chem. 72, 385) führt in Beziehung hierauf das Folgende an: Während Aesculin gleich gut durch Schwefelsäure und Salzsäure (und auch durch Emulsin) zerlegt wird, kann Saponin dreimal 48 Stunden mit verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade ohne bedeutende Zersetzung erwärmt werden, wird dagegen von Salzsäure in einigen Minuten zerlegt. Amygdalin und Aesculin geben mit Barytwasser gekocht keinen Zucker; Thujin liefert beim Kochen mit Barytwasser in einer Wasserstoffatmosphäre krystallisirten, mit Salzsäure und Schwefelsäure nicht krystallisirbaren Zucker; Ononin giebt bei Behandlung mit Schwefelsäure Zucker, bei Behandlung mit einem Alkali keinen Zucker. Zur Zerlegung der Glucoside mit Salzsäure verfährt er wie folgt: Die Substanz wird in einem Kolben mit möglichst schwacher Salzsäure übergossen und im Wasserbade oder Chlorcalciumbade erhitzt, nachdem die Luft durch Kohlensäure ersetzt und der Kolben mit einem Kühlapparat verbunden ist. Nach beendigter Zersetzung lässt man im Kohlensäurestrome erkalten, sammelt ein etwa ausgeschiedenes Product auf einem Filter, versetzt die Flüssigkeit mit kohlensaurem Blei so lange Aufbrausen erfolgt, bringt auf ein Wasserbad und fügt chemisch reines Bleiweiss hinzu. Die Masse wäscht man auf einem Filter sorgfältig aus, bringt in kleinen Portionen feuchtes phosphorsaures Silber zum Filtrat, bis der Niederschlag bei längerem Umrühren noch gelblich bleibt, filtrirt wieder, setzt zum Filtrat eine kleine Menge Bleiweiss und erwärmt unter Umrühren im Wasserbade, bis der Niederschlag rehfarben wird, worauf man unter Umrühren erkalten lässt. Das Filtrat wird mit Schwefelwasserstoff von etwas Blei befreit und liefert beim Verdunsten farblosen Zucker.

§. 314. Amygdalin, $C_{20}H_{27}NO_{11} + 3H_2O$. — Es wurde 1830 von Robiquet und Boutron-Charlard in den bitteren Mandeln entdeckt und von Liebig und Wöhler (Ann. 22, 1) genauer untersucht. — Ausser in den bitteren Mandeln findet es sich in vielen anderen Pflanzen, wahrscheinlich in allen, die bei der Destillation mit Wasser Blausäure liefern, z. B. den Kirschlorbeerblättern, den jungen Trieben mehrerer Prunus- und Sorbusarten (Wicke, Ann. 79, 79; 81, 241). — Bittere Mandeln werden durch Auspressen vom fetten Oel befreit, der Presskuchen wird mehrere Mal mit starkem Weingeist ausgekocht, von den Auszügen der Weingeist abdestillirt, das Amygdalin nach dem Erkalten mit Aether ausgefällt und durch Abpressen zwischen Papier und Waschen mit Aether vom anhängenden Oel befreit; endlich wird es noch aus Weingeist umkrystallisirt. Die Ausbeute beträgt $1\frac{1}{2}$ bis 3 Proc. der bitteren Mandeln. — Das Amygdalin krystallisirt aus wässriger Lösung in durchsichtigen, ziemlich grossen Krystallen, die $3H_2O$ enthalten, von welchen H_2O über Schwefelsäure, die übrigen $2H_2O$ zwischen 100° und 120° entweichen; das aus Weingeist (80 Proc.) krystallisirte Amygdalin enthält nur $2H_2O$; nach dem Entwässern bei 120° färbt es sich bei 160° schwach, verliert aber bei anhaltendem Erhitzen selbst bis 180° kaum am Gewicht; es ist in Wasser und kochendem Alkohol leicht, in kaltem absolutem Alkohol wenig, in Aether nicht löslich; die Lösung lenkt die Polarisationsebene nach links ab, $[\alpha] = -35^{\circ},5$.

Das Amygdalin zerlegt sich mit verdünnten Säuren oder in Berührung mit Wasser und Emulsin in Bittermandelöl, Blausäure und Zucker:

$$C_{20}H_{27}NO_{11} + 2H_2O = \underset{\text{Bittermandelöl.}}{C_7H_6O} + \underset{\text{Blausäure.}}{CNH} + \underset{\text{Zucker.}}{2C_6H_{12}O_6}.$$

Mit Braunstein und Schwefelsäure oder verdünnter Salpetersäure treten dieselben Producte und ausserdem Benzoesäure, Ameisensäure, Kohlensäure und Ammoniak auf. Die Lösung des Amygdalins in rauchender Salzsäure färbt sich gelb, scheidet Humusstoffe ab und enthält dann Salmiak und Mandelsäure.

Beim gelinden Erwärmen mit gepulvertem kaustischem Baryt entwickelt sich ein angenehm riechendes Oel und Ammoniak. — Beim Kochen mit wässrigen Alkalien entsteht unter Ammoniakentwickelung Amygdalinsäure:

$$\underset{\text{Amygdalin.}}{C_{20}H_{27}NO_{11}} + H_2O = \underset{\text{Amygdalinsäure.}}{C_{20}H_{26}O_{12}} + NH_3.$$

Die Amygdalinsäure kann als ein Glucosid des Bittermandelöls und der Ameisensäure betrachtet werden.

Amygdalinsäure, $C_{20}H_{26}O_{12}$ (Liebig und Wöhler l. c.). — Amygdalin wird so lange mit Barytwasser gekocht, als sich noch Ammoniak entwickelt, der überschüssige Baryt mit Kohlensäure gefällt und das Bariumsalz der Amygdalinsäure mit Schwefelsäure zerlegt. — Die Lösung der Amygdalinsäure trocknet im Wasserbade zum Syrup ein, der beim längeren Verweilen an einem warmen Orte Spuren von Krystallisation zeigt; seine Lösung lenkt die Polarisationsebene nach links, $[\alpha] = -40^0{,}2$. Die Amygdalinsäure ist zerfliesslich, löst sich nicht in absolutem Alkohol und Aether. — Das Bariumsalz, $C_{20}H_{25}BaO_{12}$, das Calcium- und Zinksalz sind gummig, das Bleisalz ist ein weisser Niederschlag.

§. 315. Salicin, $C_{13}H_{18}O_7$. — Es wurde 1830 von Leroux entdeckt und namentlich von Piria (Ann. 30, 151; 56, 35) untersucht. Es findet sich in den Rinden der Weiden und Pappeln, im Castoreum (Wöhler, Ann. 67, 360) und wahrscheinlich in den Pflanzen, welche bei der Destillation Salicylaldehyd liefern (z. B. den Spiräaarten). — Weidenrinde wird mit heissem Wasser ausgezogen, der concentrirte Extract 24 Stunden mit Bleiglätte digerirt und das Filtrat zum Syrup verdunstet. Das nach einigen Tagen angeschossene Salicin wird durch Umkrystallisiren gereinigt (Duflos, Ann. 8, 200). — Das Salicin besteht aus weissen glänzenden Blättchen von 1,43 spec. Gew. bei 26^0, die in etwa 3,5 Th. Wasser, weniger in Alkohol, nicht in Aether und Terpentinöl löslich sind, bei 120^0 schmelzen und sich über 200^0 zersetzen, wobei Salicylaldehyd und brenzliche Producte auftreten. Seine Lösung schmeckt bitter und lenkt die Polarisationsebene nach links, $[\alpha] = -55^0{,}8$. Die wässrige Lösung wird nicht durch Leim, Gerbsäure, neutrales und basisch essigsaures Blei gefällt, giebt aber in der Wärme nach Zusatz von etwas Ammoniak mit Bleizucker einen Niederschlag.

Das Salicin giebt mit concentrirter Schwefelsäure eine rothe Lösung, welche sich auf Zusatz von Wasser entfärbt und eine sogenannte gepaarte Schwefelsäure enthalten soll; beim Erwärmen mit der Säure scheidet sich ein Harz ab (Saliretin?). Emulsin oder Speichel zerlegen das Salicin in Saligenin und Zucker:

$$C_{13}H_{18}O_7 + H_2O = \underset{\text{Saligenin.}}{C_7H_8O_2} + \underset{\text{Zucker.}}{C_6H_{12}O_6}.$$

Verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure zerlegen es in der Wärme in Saliretin und Zucker. Verdünnte Salpetersäure bildet dagegen in der Kälte Helicin:

$$C_{13}H_{18}O_7 + O = H_2O + \underset{\text{Helicin.}}{C_{13}H_{16}O_7}.$$

Beim Kochen mit Salpetersäure entsteht zuerst Nitrosalicylsäure (Anilotinsäure nach Piria), dann Pikrinsäure. Beim Kochen mit Bleisuperoxyd oder Braunstein und Schwefelsäure bildet sich Ameisensäure, mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure ausserdem noch Salicylaldehyd. — Das Salicin wird durch kochende Kalilauge nicht zersetzt, liefert aber mit schmelzendem Kalihydrat unter Wasserstoffentwickelung Salicylsäure und Oxalsäure; bei der Destillation mit Kalk gehen Phenylalkohol und Salicylaldehyd über.

Mit Chlor entstehen Substitutionsproducte, mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium Chloranil.

Die Chlorsubstitute werden von Emulsin in Zucker und Chlorsubstitute des Saligenins zerlegt.

Chlorsalicin, $C_{13}H_{17}ClO_7 + 2H_2O$. — In einen Brei aus 1 Th. Salicin und 4 Th. Wasser wird Chlor geleitet; nach erfolgter Lösung scheidet sich das Chlorsalicin ab. — Lange Nadeln, die in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether löslich sind.

Bichlorsalicin, $C_{13}H_{16}Cl_2O_7 + H_2O$, bildet sich bei Behandlung der vorigen Verbindung mit Chlor und krystallisirt in langen seideglänzenden Nadeln, welche kaum in Aether, wenig in kochendem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol löslich sind.

Trichlorsalicin, $C_{13}H_{15}Cl_3O_7 + H_2O$. — Durch das Gemisch des Bichlorsalicins mit heissem Wasser wird Chlorgas geleitet und die entstehende Salzsäure durch hineingelegte Marmorstücke gebunden. Das gebildete gelbe Pulver wird mit Aether gewaschen und aus Weingeist umkrystallisirt. — Kleine gelbliche Nadeln, welche sich über 100° zersetzen.

Helicin, $C_{13}H_{16}O_7$ (Glucosid des Salicylaldehyds) (Piria, Ann. 56, 64). — In einem offenen Gefässe lässt man eine Mischung von 1 Th. Salicin mit 10 Th. verdünnter Salpetersäure stehen; nach etwa 24 Stunden ist eine gelbe, nach Salicylaldehyd riechende Lösung entstanden, aus der sich bald Krystalle von Helicin absetzen, die mit Wasser gewaschen werden. — Sehr kleine, weisse, zu Bündeln vereinigte Nadeln, bei 8° in etwa 64 Th., in der Siedhitze schon in einer geringen Menge Wasser, leichter in Alkohol, nicht in Aether löslich. Das Helicin enthält Krystallwasser ($4C_{13}H_{16}O_7 + 3H_2O$), welches bei 100° entweicht, worauf es bei 175° schmilzt, beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrt, bei längerem Erhitzen Salicylaldehyd entwickelt und dann nach dem Erkalten lange flüssig bleibt. Das Helicin wird durch Emulsin, Hefe und verdünnte Säuren in Salicylaldehyd und Zucker zerlegt:

$$C_{13}H_{16}O_7 + H_2O = \underset{\text{Salicylaldehyd.}}{C_7H_6O_2} + \underset{\text{Zucker.}}{C_6H_{12}O_6}.$$

Beim Kochen mit Alkalien entsteht salicyligsaures Kalium. Von concentrirter Schwefelsäure wird es gelöst und Wasser fällt aus der Lösung Salicylaldehyd.

Wird durch das mit Wasser zum Brei angerührte Helicin Chlorgas geleitet, so entsteht Chlorhelicin, $C_{13}H_{15}ClO_7$, das aus heissem Wasser in kleinen, weissen Nadeln anschiesst, sich kaum in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser und Alkohol löst und sich gegen Säuren, Alkalien und Emulsin wie das Helicin verhält. — Die weingeistige Lösung des Helicins setzt beim Einleiten von Chlorgas eine weisse, körnige, der Stärke ähnliche Substanz ab, die gleiche Zusammensetzung mit dem Chlorhelicin besitzt, aber nicht in Wasser, kaum in heissem Alkohol löslich ist und mit Säuren, Alkalien und Emulsin behandelt weder Zucker noch Chlorsalicylaldehyd liefert.

Bei Anwendung des Broms erhält man das Bromhelicin, $C_{13}H_{15}BrO_7 + H_2O$, welches dem Chlorhelicin in den Eigenschaften sehr gleicht.

Helicoidin, $2(C_{26}H_{34}O_{14}) + 3H_2O$. — Bei Behandlung des Salicins mit sehr verdünnter Salpetersäure entsteht zuweilen statt Helicin diese Verbindung, die aus heissem Wasser in Nadeln krystallisirt, sich mit Säuren in Zucker, Salicylaldehyd und Saliretin, mit Emulsin in Zucker, Salicylaldehyd und Saligenin zerlegt und deshalb als eine Verbindung von Helicin mit Salicin betrachtet werden kann:

$$\underset{\text{Helicoidin.}}{C_{26}H_{34}O_{14}} = \underset{\text{Helicin.}}{C_{13}H_{16}O_7} + \underset{\text{Salicin.}}{C_{13}H_{18}O_7}.$$

§. 316. Populin, $C_{20}H_{22}O_8 + 2H_2O$. — Es wurde 1830 von Braconnot in der Rinde und den Blättern von Populus tremula entdeckt und von Piria (Ann. 96, 375) genauer untersucht. — Die Rinde oder Blätter zieht man mit heissem Wasser aus, fällt mit basisch essigsaurem Blei, verdunstet das Filtrat zum Syrup und reinigt das abgeschiedene Populin durch Umkrystallisiren aus (etwa 160 Th.) kochendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle. — Es bildet eine leichte, weisse, aus äusserst feinen Nadeln bestehende Masse, löst sich bei 9° in 1896 Th. Wasser, weit leichter in kochendem Wasser und Alkohol, kaum in Aether. Bei 100° verliert es das Krystallwasser, bei 180° schmilzt es und erstarrt beim Erkalten zu einer glasigen Masse, bei 220° zersetzt es sich unter Bräunung.

Das Helicin wird beim Kochen mit Barytwasser oder Kalkmilch in Benzoesäure und Salicin zerlegt:

$$C_{20}H_{22}O_8 + H_2O = \underset{\text{Benzoesäure.}}{C_7H_6O_2} + \underset{\text{Salicin.}}{C_{13}H_{18}O_7}.$$

Weingeistiges Ammoniak bewirkt bei 100° im zugeschmolzenen Rohr Zersetzung in Salicin, Benzamid und Benzoeäther.

Emulsin ist ohne Einwirkung darauf. Verdünnte Säuren zerlegen es beim Kochen in Benzoesäure, Saliretin und Zucker, bei der Destillation mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure geht Salicylaldehyd über und beim Kochen mit Salpetersäure entstehen Nitrobenzoesäure, Pikrinsäure und Oxalsäure.

Beim Auflösen des Populins in kalter Salpetersäure von 1,30 spec. Gew. entsteht Benzohelicin, $C_{20}H_{20}O_8$, das in seideglänzenden, zu

Büscheln vereinigten Nadeln anschiesst, von Emulsin nicht angegriffen wird, beim Kochen mit Magnesia in Benzoesäure und Helicin und von Säuren und Alkalien in Benzoesäure, Salicylaldehyd und Zucker zerlegt wird:

$$C_{20}H_{20}O_8 + 2H_2O = C_7H_6O_2 + C_7H_6O_2 + C_6H_{12}O_6.$$

Benzoesäure. Salicylaldehyd. Zucker.

In den Knospen von Populus nigra und dilatata findet sich nach Hallwachs (Ann. 101, 372) ein Stoff, dessen procentische Zusammensetzung der empirischen Formel $C_{13}H_{14}O_5$ entspricht. — Die Pappelknospen werden nach dem Zerstossen mit Kalkwasser ausgekocht und die auf $1/3$ eingedampfte Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert; der nach 12 Stunden abgesetzte Niederschlag wird wiederholt mit heissem Wasser ausgezogen, das beim Erkalten der Lösung sich Abscheidende wieder in heissem Wasser gelöst, mit Bleizucker gefällt, der Niederschlag in Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt und siedendheiss vom Schwefelblei abfiltrirt. — Die in Rede stehende Substanz scheidet sich beim Erkalten in weissen, geschmacklosen, schwach riechenden, atlasglänzenden Blättchen ab, die in 1998 Th. kaltem Wasser, 44 Th. Aether bei 20°, leicht in heissem Wasser, Alkohol und den Alkalien löslich sind, bei 180° schmelzen, über 200° sich zersetzen und beim Erhitzen auf dem Platinblech aromatisch riechende Dämpfe entwickeln; die heisse, wässrige Lösung reagirt stark sauer. — Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit rein strohgelber Farbe, die auf Zusatz einer Spur Salpetersäure in Carmoisin übergeht; concentrirte Salpetersäure erzeugt Pikrinsäure. Nach dem Erhitzen mit verdünnter Salzsäure oder Barytwasser findet man in der Lösung Zucker.

§. 317. Phillyrin, $2(C_{27}H_{34}O_{11}) + 3H_2O$. — Es wurde von Carponcelli (Ann. 24, 242) in der Rinde von Phillyrea latifolia entdeckt und von Bertagnini (Ann. 92, 109) und de Luca (Ann. 118, 124) untersucht. — Die Rinde wird mit Wasser ausgekocht, der Auszug mit Bleioxyd behandelt und das Filtrat verdunstet, aus welchem sich das Phillyrin in Krystallen abscheidet. — Geschmacklose Krystalle, die sich wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser und in Alkohol, nicht in Aether lösen, bei 100° das Krystallwasser verlieren, bei 160° zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen, welche bei 200° röthlich wird, bei 250° brenzliche Producte entwickelt und bei 280° eine voluminöse Kohle hinterlässt; das geschmolzene Phillyrin zersplittert beim Erkalten in durchsichtige Stücke. Alkalien wirken nicht auf das Phillyrin ein, von Säuren und bei der Milchsäuregährung (nicht von Hefe und Emulsin) wird es in Phillygenin und Zucker zerlegt:

$$C_{27}H_{34}O_{11} + H_2O = C_{21}H_{24}O_6 + C_6H_{12}O_6.$$

Phillygenin. Zucker.

Concentrirte Schwefelsäure löst es mit violetter Farbe.

Von verdünnter Salpetersäure wird das Phillyrin in gelbe, seideartige Krystalle verwandelt, bei Anwendung concentrirterer Säure entsteht ein in Körnern sich abscheidendes Product und beim Kochen mit der concentrirten Säure wird Oxalsäure und eine in gelben Blättchen krystallisirende Substanz erhalten. Chlor und Brom bilden mit dem Phillyrin Substitutionsproducte, die sich gegen Säuren und Fermente wie das Phillyrin verhalten.

Metallsalze fällen die Lösung des Phillyrins nicht.

Phillygenin, $C_{21}H_{24}O_{6}$. — Weisse, perlglänzende Krystalle, nicht in kaltem, wenig in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether und auch in den Alkalien löslich; sie werden von concentrirter Schwefelsäure roth gefärbt, von verdünnteren Säuren nicht merklich verändert. Das Phillygenin schmilzt ohne Zersetzung.

Bertagnini und de Luca zeigen das Vorhandensein folgender Verbindungen an:

Dichlorphillyrin:
$C_{27}H_{32}Cl_{2}O_{11}$.
Dibromphillyrin:
$C_{27}H_{32}Br_{2}O_{11}$.
Nitrophillyrin:
$C_{27}H_{33}(NO_{2})O_{11}$.
Dinitrophillyrin:
$C_{27}H_{32}(NO_{2})_{2}O_{11}$.
Chlornitrophillyrin:
$C_{27}H_{32}Cl(NO_{2})O_{11}$.
Bromnitrophillyrin:
$C_{27}H_{32}Br(NO_{2})O_{11}$.

Dichlorphillygenin:
$C_{21}H_{22}Cl_{2}O_{6}$.
Dibromphillygenin:
$C_{21}H_{22}Br_{2}O_{6}$.
Nitrophillygenin:
$C_{21}H_{23}(NO_{2})O_{6}$.
Dinitrophillygenin:
$C_{21}H_{22}(NO_{2})_{2}O_{6}$.
Chlornitrophillygenin:
$C_{21}H_{22}Cl(NO_{2})O_{6}$.
Bromnitrophillygenin:
$C_{21}H_{22}Br(NO_{2})O_{6}$.

§. 318. Datiscin, $C_{21}H_{22}O_{12}$ (?). — Es findet sich in der Datisca cannabina aus Lahore, wo diese Pflanze zum Gelbfärben benutzt wird; es wurde schon 1816 von Braconnot entdeckt und 1856 von Stenhouse (Ann. 98, 167) untersucht. — Die zerkleinerte Wurzel wird mit Holzgeist ausgezogen, der nach Abdestilliren des Holzgeistes bleibende Syrup mit dem halben Volum heissem Wasser vermischt und die von der harzartigen Substanz abgegossene Flüssigkeit langsam verdunstet. Das sich abscheidende unreine Datiscin wird zwischen Papier gepresst, in Alkohol gelöst, die Lösung mit Wasser vermischt und die von gefälltem Harz abgegossene Flüssigkeit zur Krystallisation gebracht; durch mehrmalige Wiederholung dieser Operation gewinnt man reines Datiscin. — Aus Alkohol krystallisirt das Datiscin in farblosen, kleinen, seideglänzenden, zu Gruppen vereinigten Nadeln, aus heissem Wasser in glänzenden Blättchen; es löst sich leicht in kaltem und heissem Alkohol, wenig in Aether und kaltem Wasser, etwas mehr in heissem Wasser; bei etwa 180° schmilzt es, verkohlt in höherer Temperatur und liefert, in einem Luftstrome erhitzt, ein Sublimat in geringer Menge. Das Datiscin schmeckt bitter, reagirt nicht auf Lackmus, löst sich in Alkalien mit tiefgelber Farbe, wird durch Säuren aus den Lösungen wieder gefällt und giebt in wässriger Lösung mit Bleizucker und Zinnchlorid gelbe, mit Kupfersalzen grünliche, mit Eisenchlorid bräunlichgrüne Niederschläge.

Bei anhaltendem Kochen mit Wasser, in kürzerer Zeit beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure oder concentrirter Kalilauge zerlegt sich das Datiscin in Zucker und Datiscetin:

$$C_{21}H_{22}O_{12} = \underset{\text{Datiscetin.}}{C_{15}H_{10}O_{6}} + \underset{\text{Zucker.}}{C_{6}H_{12}O_{6}}.$$

Vom Zucker wurden 37,8 bis 41,6 Proc. erhalten, obige Gleichung verlangt 38,6 Proc.

Datiscetin, $C_{15}H_{10}O_6$ (?). — Farblose Nadeln, die sich leicht in Alkohol und Aether, kaum in Wasser lösen, geschmacklos sind, beim Erhitzen schmelzen, beim Erkalten wieder krystallinisch erstarren und in höherer Temperatur theilweise sublimiren. Das Datiscetin löst sich in alkalischen Flüssigkeiten, wird durch Säuren wieder gefällt und giebt in alkoholischer Lösung mit Bleizucker einen schön gelb gefärbten Niederschlag, $C_{15}H_8Pb_2O_6$.

Datiscin und Datiscetin liefern beim Erhitzen mit sehr verdünnter Salpetersäure Nitrosalicylsäure, mit concentrirterer Säure Pikrinsäure, bei Destillation mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure ein nach salicyliger Säure riechendes und mit Eisenchlorid sich purpurroth färbendes Destillat, beim Schmelzen mit Kalihydrat unter Wasserstoffentwickelung Salicylsäure.

§. 319. Arbutin, $2(C_{12}H_{16}O_7) + H_2O$. — Von Kawalier (Ann. 84, 356) in den Blättern von Arctostaphylos uva ursi entdeckt und später noch von Strecker (Ann. 107, 228) untersucht.

Der mit heissem Wasser bereitete Auszug der Blätter wird mit Bleizucker gefällt, die filtrirte Flüssigkeit in einer Retorte verdunstet, mit Schwefelwasserstoff vom Blei befreit und die vom Schwefelblei filtrirte Flüssigkeit zum Syrup verdunstet, woraus sich beim Stehen das Arbutin abscheidet; es wird durch Abpressen und Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. — Das Arbutin krystallisirt in farblosen, zu Büscheln vereinigten, langen, nadelförmigen Krystallen, schmeckt bitter, löst sich in Wasser, Alkohol und Aether und die neutral reagirenden Lösungen fällen nicht die Metallsalze. Bei 100° verliert das Arbutin Krystallwasser und schmilzt in höherer Temperatur. Es wird von Emulsinlösung oder beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Zucker und Hydrochinon (Arctuvin Kawalier's) zerlegt:

$$C_{12}H_{16}O_7 + H_2O = \underset{\text{Hydrochinon.}}{C_6H_6O_2} + \underset{\text{Zucker.}}{C_6H_{12}O_6}.$$

Das Arbutin liefert mit Braunstein und Schwefelsäure Chinon und Ameisensäure, die wässrige Lösung färbt sich beim Einleiten von Chlor gelb oder roth und scheidet Krystalle von Mono- oder Bichlorchinon ab; ähnlich verhält sie sich gegen Brom und liefert dabei unter anderen Producten Krystalle, die noch Zucker enthalten. Salpetersäure bildet eine in goldglänzenden Nadeln krystallisirte Substanz, Binitroarbutin, $C_{12}H_{14}(NO_2)_2O_7$, welche in Alkohol und Wasser, wenig in Aether löslich ist, in Kali sich mit tief rother Farbe löst und beim Kochen mit Säuren in Zucker und Binitrohydrochinon zerfällt.

Arbutin, $C_{12}H_{16}O_7$, und Salicin, $C_{13}H_{18}O_7$, könnten homologe Substanzen sein; aus ihrer Zersetzung mit Emulsin:

$$C_{12}H_{16}O_7 + H_2O = \underset{\text{Hydrochinon.}}{C_6H_6O_2} + C_6H_{12}O_6,$$

$$C_{13}H_{18}O_7 + H_2O = \underset{\text{Saligenin.}}{C_7H_8O_2} + C_6H_{12}O_6,$$

würde dann folgen, dass auch Hydrochinon und Saligenin homologe Verbindungen wären, welches aber wegen der grossen Verschiedenheit vieler Deri-

vate dieser Verbindungen nicht wahrscheinlich ist. (Vergl. Strecker, Ann. 107, 228.)

§. 320. Phloridzin, $C_{21}H_{24}O_{10} + 2H_2O$. — Es wurde 1835 von Koninck (Ann. 15, 75 und 258) in der Rinde der Aepfel-, Birnen-, Pflaumen- und Kirschbäume entdeckt, und zwar in grösster Menge in der Wurzelrinde. Später wurde es vorzüglich von Stass (Ann. 30, 192), Roser (Ann. 74, 178) und Hlasiwetz (Ann. 96, 118) untersucht. — Die Rinde wird mit kochendem Wasser, oder besser mit schwachem Alkohol bei 50° bis 60° ausgezogen und das aus dem wässrigen Extract beim Erkalten, aus dem weingeistigen nach Entfernung des Weingeistes herausfallende Phloridzin durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt.

Das Phloridzin krystallisirt aus einer concentrirten Auflösung in weissen, seideartigen, feinen Nadeln, aus einer verdünnten in platten Nadeln, schmeckt bitter, hinterher süsslich, löst sich kaum in kaltem, in jeder Menge in kochendem Wasser, leicht in Weingeist, kaum in Aether. Die weingeistige Lösung lenkt die Polarisationsebene nach links, $[\alpha] = -40°$. Bei 100° verliert es das Krystallwasser, schmilzt zwischen 106° und 109°, wird bei 130° wieder fest, bei 160° wieder flüssig und färbt sich bei 200° unter Zersetzung roth; das bis auf 130° erhitzte Phloridzin ist weniger löslich in Wasser geworden, und scheidet sich daraus amorph ab, nimmt aber allmälig seine ursprünglichen Eigenschaften wieder an.

Das Phloridzin löst sich in der Kälte in verdünnter Salpetersäure und wird allmälig in Kohlensäure, Oxalsäure und Nitrophloretin übergeführt. — Bei anhaltendem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure zerlegt es sich in Phloretin und Zucker:

$$C_{21}H_{24}O_{10} + H_2O = \underset{\text{Phloretin.}}{C_{15}H_{14}O_5} + \underset{\text{Zucker.}}{C_6H_{12}O_6}.$$

Brom verwandelt das mit Aether übergossene Phloridzin in Quadribromphloretin.

In den Alkalien löst sich das Phloridzin unverändert. Es absorbirt Ammoniak und das Product färbt sich an feuchter Luft orangeroth und zuletzt tief blau (siehe Phloridzein). — In der überschüssigen wässrigen Phloridzinlösung bringt basisch essigsaures Blei einen weissen Niederschlag, $C_{21}H_{24}O_{10}, 3Pb_2O$, hervor; auch beim Vermischen der Lösungen des Phloridzins und Baryts in Holzgeist entsteht ein Niederschlag.

Rufin, $C_{21}H_{20}O_8$ (Mulder, Journ. f. prakt. Chem. 17, 300). — Das einige Zeit auf 235° erhitzte Phloridzin giebt $2H_2O$ ab und verwandelt sich in eine rothe, harzige Substanz, die sich kaum in Aether, leicht mit gelber Farbe in Alkohol und unter Entfärbung in kochendem Wasser löst; diese Lösung wird beim Erkalten milchig.

Phloridzein, $C_{21}H_{30}N_2O_{13}$ (Stass l. c.). — Es bildet sich bei gleichzeitiger Einwirkung des Ammoniaks und feuchter Luft auf Phloridzin nach der Gleichung:

$$C_{21}H_{24}O_{10} + 2NH_3 + 3O = C_{21}H_{30}N_2O_{13}.$$

Das Product der Einwirkung, ein dicker, fast schwarzer Syrup, wird von aufgelöstem Ammoniak über Schwefelsäure im Vacuum befreit, dann in Alkohol vertheilt, das darin Unlösliche mit starkem Alkohol gewaschen, in wenig Wasser gelöst und mit Alkohol, der mit etwas Essigsäure versetzt ist, das Phloridzein gefällt. — Es ist roth, amorph, leicht in kochendem Wasser, kaum in Alkohol und Aether löslich, zersetzt sich in der Hitze und wird von den fixen Alkalien in eine bräunliche Masse verwandelt. Mit Ammoniak geht es eine blaue, nicht krystallisirende, in Wasser leicht lösliche Verbindung ein, welche wie oben angeführt bei Einwirkung des Ammoniaks und feuchter Luft auf Phloridzin sich bildet. Durch reducirende Substanzen — Schwefelwasserstoff, kalische Zinn(oxydul)lösung — wird die blaue Farbe zerstört, an der Luft erscheint sie allmälig wieder. Thonerdehydrat entfärbt die Lösung und färbt sich blau, Eisen, Zink, Blei und Silbersalze werden mit blauer Farbe gefällt.

Phloretin, $C_{15}H_{14}O_5$ (Stass l. c.). — Beim Erhitzen der Phloridzinlösung mit verdünnten Säuren auf 80° bis 90° scheidet sich Phloretin ab; zur vollständigen Zersetzung ist sehr lange Digestion erforderlich. — Kleine, weisse Blättchen, die süss schmecken, kaum in kaltem, sehr wenig in kochendem Wasser und Aether, in allen Verhältnissen in Alkohol und heisser Essigsäure löslich sind; sie schmelzen bei 180° und zersetzen sich in höherer Temperatur. Von concentrirter Schwefelsäure werden sie unverändert gelöst, von Salpetersäure in Nitrophloretin verwandelt. In Alkalien löst sich das Phloretin leicht und die Lösungen absorbiren an der Luft Sauerstoff; beim Einkochen einer kalischen Lösung des Phloretins zerlegt es sich in Phloretinsäure und Phloroglucin (Hlasiwetz):

$$C_{15}H_{14}O_5 + H_2O = \underset{\text{Phloretinsäure.}}{C_9H_{10}O_3} + \underset{\text{Phloroglucin.}}{C_6H_6O_3}.$$

In Ammoniakgas erhitzt sich das Phloretin, wird flüssig und zuletzt in eine feste, nicht krystallinische Substanz übergeführt; in concentrirtem Ammoniak löst sich das Phloretin und nach einigen Augenblicken scheiden sich glänzende gelbe Körner einer Ammoniakverbindung aus, die an der Luft das Ammoniak verlieren und deren Lösung Blei-, Silber-, Kupfer- und andere Metallsalze fällt.

Chlor und Brom werden leicht von Phloretin unter Bildung krystallisirter Verbindungen absorbirt. Uebergiesst man Phloretin mit Aether und setzt bei äusserer Abkühlung Brom hinzu, so lange dessen Farbe noch verschwindet, so entsteht ein Gemenge von Tri- und Quadribromphloretin, das bei mehrmaliger Behandlung mit Brom bei gelinder Erwärmung, die letzte Verbindung rein liefert. — Das Quadribromphloretin, $C_{15}H_{10}Br_4O_5$, wird zur Reinigung aus der Lösung in kochendem Alkohol mit Wasser gefällt und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Es besteht aus gelblichen Nadeln, welche zwischen 205° bis 210° schmelzen und sich unter Aufschäumen zersetzen, nicht in kochendem Wasser, wenig in kochendem Alkohol, ziemlich leicht in Aether löslich sind. Natronlauge und Ammoniak lösen es mit gelber Farbe, die ammoniakalische Lösung färbt sich nach einiger Zeit braun;

Kalkwasser färbt es beim Kochen violett und scheidet eine gleich gefärbte amorphe Substanz ab. — Das Phloretin bildet beim Erwärmen mit Brom im grossen Ueberschuss ein Harz, dem kochendes Wasser mehrere Bromsubstitutionsproducte des Phloroglucins entzieht. (Hesse und Schmidt.)

Nitrophloretin, $C_{15}H_{13}(NO_2)O_5$ (Stass l. c.). — Concentrirte Salpetersäure zersetzt das Phloridzin oder Phloretin augenblicklich unter Entwickelung von Stickoxyd und Kohlensäure und Bildung von Oxalsäure und Nitrophloretin, das nach dem Auswaschen mit Wasser in Alkalien gelöst und durch Säuren aus der Lösung wieder gefällt wird. — Es ist amorph, flohfarben, nicht in Wasser und verdünnten Säuren, dagegen in Alkohol und den Alkalien löslich und zersetzt sich bei 150°.

§. 321. Phloroglucin, $C_6H_6O_3$. — Es wurde von Hlasiwetz 1855 (Ann. 96, 118) aus dem Phloridzin und 1860 (Ann. 112, 96) aus dem Quercitrin erhalten. — Phloretin (15 Gr.) wird in Kalilauge (200 Cc. von 1,25 spec. Gew.) gelöst und kochend bis zum dicken Brei eingedampft; die aufgelöste Masse wird mit Kohlensäure behandelt, wieder verdunstet und dem Rückstande mit Weingeist phloretinsaures Kalium entzogen; das in Weingeist Unlösliche wird mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, im Wasserbade zur Trockne gebracht und mit starkem Alkohol ausgekocht, der beim Verdunsten Phloroglucin hinterlässt, das man aus Wasser umkrystallisirt. — Aus dem Quercetin bildet es sich gleichfalls beim Schmelzen mit Kalihydrat. — Stark süss schmeckende Krystalle, die aus Aether wasserfrei, aus Wasser mit 2 Mol. Krystallwasser anschiessen und in ihrem Verhalten gegen Lösungsmittel, Metallsalze, Alkalien, Ammoniak und Chlorkalk ganz dem Orcin gleichen. Die wasserhaltigen Krystalle verwittern in der Wärme, verlieren bei 100° dasselbe vollständig ohne Zersetzung, färben sich in etwas höherer Temperatur, schmelzen bei etwa 220°, erstarren beim Erkalten wieder krystallinisch und sublimiren beim stärkeren Erhitzen theilweise. Sie reduciren eine Kupferlösung wie Traubenzucker. Beim allmäligen Zusatz von Brom zu einer concentrirten wässrigen Phloroglucinlösung scheidet sich Tribromphloroglucin, $C_6H_3Br_3O_3 + 3H_2O$, in prismatischen Krystallen ab, die bei 100° das Krystallwasser verlieren.

Nach Hesse und Schmidt verharzt das Phloretin, wenn es mit überschüssigem Brom behandelt wird, und kochendes Wasser nimmt daraus eine Substanz auf, die beim Erkalten in feinen Prismen anschiesst; die ammoniakalische Lösung dieser Prismen ist braun, färbt sich an der Luft purpurviolett und zuletzt wieder braun. Die durch fractionirte Krystallisation erhaltenen Producte lieferten bei der Analyse Zahlen, die zwischen $C_6H_5BrO_3$ und $C_6H_3Br_3O_3$ liegen.

§. 322. Die Verbindungen Quercitrin, Luteolin, Rhamnin und Thujin stehen nach Hlasiwetz (Ann. 112, 107) in sehr naher Beziehung zu einander oder sind zum Theil gar identisch.

Für das Quercitrin sind verschiedene Formeln gegeben, welche fast dieselbe procentische Zusammensetzung erfordern, aber bei der Zerlegung mit Säuren verschiedene Mengen Zucker liefern.

1. $C_{29}H_{30}O_{17}$. — Aus dem Quercitron:

$$\underset{}{C_{29}H_{30}O_{17}} = \underset{\text{Zucker.}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Quercetin.}}{C_{23}H_{16}O_{10}} + H_2O.$$

Die Formel verlangt 27,6 Zucker ($C_6H_{12}O_6$), gefunden wurden 27,8 (Hlasiwetz l. c.).

2. $C_{35}H_{36}O_{20}$. — Aus dem Quercitron (Rigaud, Ann. 90, 283) und Capparis spinosa (Hlasiwetz l. c.):

$$C_{35}H_{36}O_{20} = 2\underset{\text{Zucker.}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Quercetin.}}{C_{23}H_{16}O_{10}} + H_2O.$$

Die Formel verlangt 46,3 Zucker, gefunden wurden 44,9.

3. $C_{41}H_{46}O_{25}$. — Aus Kastanienblättern:

$$C_{41}H_{46}O_{25} + 3H_2O = 3\underset{\text{Zucker.}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Quercetin.}}{C_{13}H_{16}O_{10}}.$$

Die Formel verlangt 57,5 Zucker, gefunden wurden 56,3 (Rochleder, Ann. 112, 113).

Rhamnin und Rhamnetin besitzen dieselbe Zusammensetzung, aber, so weit aus den vorliegenden Untersuchungen geschlossen werden kann, nicht dieselben Eigenschaften wie Quercitrin und Quercetin. Die Menge des bei der Zersetzung des Rhamnins mit verdünnnter Säure auftretenden Zuckers ist nicht ermittelt.

Thujin und Thujetin sollen nach Hlasiwetz dieselbe Zusammensetzung und fast vollkommen dieselben Eigenschaften wie Quercitrin und Quercetin besitzen. Von dem bei der Zersetzung des Thujins auftretenden Zucker ist angegeben, dass er verschieden vom Quercitrinzucker ist (Rochleder, Ann. 112, 108). Nach Rochleder und Kawalier (Journ. f. prakt. Chem. 74, 8) ist die Formel des Thujins $C_{20}H_{22}O_{12}$ und des Thujetins $C_{14}H_{14}O_8$ und die Zersetzung mit Säuren erfolgt nach der Gleichung:

$$C_{20}H_{22}O_{12} + 2H_2O = C_{14}H_{14}O_8 + C_6H_{12}O_6,$$

welche 68,3 Thujetin und 39,6 Zucker verlangt, gefunden wurden 66,8 Thujetin und 40,5 Zucker.

Das Thujetin besitzt auch eine ganz andere procentische Zusammensetzung als das Quercetin (Thujin: $C = 54,2$; $H = 4,3$. Quercetin: $C = 59,3$; $H = 4,1$); eine von Rochleder und Kawalier Thujetinsäure genannte Verbindung scheint dagegen isomerisch mit dem Quercetin.

Das Luteolin endlich ist kein Glucosid, scheint aber identisch mit einem Product $C_{29}H_{20}O_{12}$ zu sein, welches Hlasiwetz beim Erhitzen des Quercetins mit Kalihydrat, behufs der Darstellung der Quercetinsäure erhielt.

Quercitrin. — Es wurde von Chevreul in der Rinde von Quercus tinctoria, die unter dem Namen Quercitron in den Handel gebracht und zum Gelbfärben benutzt wird, entdeckt. Es findet sich

ferner in der Ruta graveolens (Rutin oder Rutinsäure. Weiss, Bornträger, Ann. 53, 385), in den chinesischen Gelbbeeren, den unentwickelten Blüthenknospen von Sophora japonica (Stein, Journ. f. prakt. Chem. 58, 399), in den Kappern, den Blüthenknospen von Capparis spinosa (Rochleder und Hlasiwetz, Ann. 82, 197) und in den Blättern und Blüthen der Rosskastanie (Rochleder, Journ. f. prakt. Chem. 77, 34) (im Hopfen, Wagner, Jahresber. 1859, 585).

Das Quercitron wird mit gewöhnlichem Weingeist extrahirt, die Flüssigkeit mit Leim ausgefällt, vom Niederschlage abfiltrirt und durch Destillation grösstentheils vom Weingeist befreit, wobei von Zeit zu Zeit etwas Wasser zugefügt wird; beim langsamen Verdunsten des letzten Weingeistes im Wasserbade krystallisirt das Quercitrin heraus, das durch Lösen in Weingeist und Fällen mit Wasser vollständig gereinigt wird. — Quercitron wird zwei Mal mit siedendem Wasser ausgezogen, worauf die colirte Flüssigkeit beim Erkalten Quercitrin abscheidet; die hiervon getrennte Flüssigkeit setzt beim Erwärmen im Wasserbade nach Zusatz von Salzsäure Quercetin ab. — Das Quercitrin bildet ein gelbes Krystallpulver, das sich in 4 bis 5 Th. Weingeist, in 425 Th. kochendem, kaum in kaltem Wasser, wenig in Aether, leicht in heisser Essigsäure, verdünntem Ammoniak und Natronlauge löst; beim Erhitzen schmilzt es, färbt sich dunkler und wird grösstentheils zerstört. — Die wässrige und alkoholische Lösung geben auch bei sehr starker Verdünnung mit Eisenchlorid eine dunkelgrüne Färbung; die ammoniakalische Lösung färbt sich an der Luft dunkelbraun. Bleizucker, essigsaures Kupfer und Zinnchlorür fällen die Lösung. Concentrirte Salpetersäure zersetzt das Quercitrin mit Heftigkeit unter Bildung von Oxalsäure.

Säuren zerlegen das Quercitrin in Quercetin und Quercitrinzucker (§. 289). (Vergl. oben.) — (Das krystallisirte Quercitrin enthält Krystallwasser, welches bei 100° nur unvollständig, nahe beim Schmelzpunkte vollständig entweicht:

$$C_{35}H_{36}O_{20} + 3H_2O; \quad C_{29}H_{30}O_{17} + 2H_2O;$$
$$\text{bei } 100^0 = C_{35}H_{36}O_{20} + H_2O; \quad 2(C_{29}H_{30}O_{17}) + H_2O.)$$

Quercetin, $C_{23}H_{16}O_{10} + H_2O$ (Rigaud, Hlasiwetz). — Das mit verdünnten Säuren aus dem Quercitrin abgeschiedene Quercetin ist nach dem Auswaschen und Trocknen ein citronengelbes, aus durchsichtigen mikroskopischen Nadeln bestehendes Pulver, das wenig in heissem Wasser, leicht in Weingeist und heisser Essigsäure löslich ist, auch in verdünnten Alkalien sich leicht auflöst und durch Säuren wieder gefällt wird; die ammoniakalische Lösung färbt sich an der Luft immer dunkler. Beim Erhitzen schmilzt es und liefert zwischen 230° und 250° grosse gelbe Nadeln von wasserfreiem Quercetin, gemengt mit Zersetzungsproducten; bei 200° entweicht das Krystallwasser noch nicht vollständig. Eisenchlorid bringt in der Quercetinlösung eine grüne Färbung hervor.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerlegt es sich in Phloroglucin und Quercetinsäure:

$$C_{23}H_{16}O_{10} + H_2O = \underset{\text{Phloro-glucin.}}{C_6H_6O_3} + \underset{\text{Quercetin-säure.}}{C_{17}H_{12}O_8}.$$

Gleichzeitig entsteht ein dritter Körper, $C_{29}H_{20}O_{12}$.

Quercetinsäure, $2(C_{17}H_{12}O_8) + 7H_2O$ (Hlasiwetz, Ann. 112, 96). — In eine heisse sehr concentrirte Lösung von 3 Th. Kalihydrat trägt man 1 Th. Quercetin und dampft ein, bis eine auf einem Uhrglas im Wasser gelöste Probe an den Rändern schnell dunkelroth und von Salzsäure nicht mehr flockig gefällt wird; es wird dann sogleich Wasser zugefügt und die roth werdende Lösung mit Salzsäure neutralisirt, worauf nach einigen Stunden sich manchmal eine flockige Substanz $(C_{29}H_{20}O_{12})$ abscheidet. Das zur Trockne gebrachte Filtrat wird mit Alkohol ausgezogen, der Weingeist abdestillirt und der Rückstand wieder in Wasser gelöst, aus welcher Lösung Bleizucker das Bleisalz der Quercetinsäure fällt, während Phloroglucin in der Lösung bleibt. — Der Bleiniederschlag der Quercetinsäure wird mit Schwefelwasserstoff zerlegt, die wässrige Lösung im Wasserstoffstrome auf ein kleines Volum verdampft und die nach einigen Tagen erhaltenen braunen Krystalle aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. — Die Quercetinsäure krystallisirt in feinen, seideglänzenden Nadeln, löst sich leicht in Alkohol, Aether und kochendem Wasser, wenig in kaltem Wasser, schmeckt schwach sauer und etwas adstringirend. Die Krystalle verwittern in der Wärme, verlieren bei 120° bis 130° das Krystallwasser und subliminen beim Erhitzen in einer Röhre theilweise. Die wässrige Lösung färbt sich an der Luft allmälig gelb, reducirt Silberlösung, färbt Eisenchlorid blauschwarz, färbt sich nach Zusatz eines Tropfens einer alkalischen Flüssigkeit gelb und beim Schütteln an der Luft prächtig carminroth. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Quercetinsäure in der Wärme mit rothbrauner Farbe und Wasser fällt rothbraune Flocken, die sich in alkalischer Lösung ebenfalls mit Purpurfarbe lösen. — Die Quercetinsäure ist eine schwache Säure, Salze sind noch nicht dargestellt. Vielleicht ist sie mit der Ellagsäure, $C_{14}H_6O_8$, homolog.

Die oben erwähnte Verbindung, $C_{29}H_{20}O_{12}$, welche sich zuweilen aus dem mit Kalihydrat behandelten Quercetin nach Zusatz von Salzsäure abscheidet, krystallisirt aus heissem Wasser in voluminösen, glänzenden Schüppchen, die einen Stich ins Grüne besitzen, sich in kaltem Wasser kaum lösen, in alkoholischer Lösung von Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt werden und nach Zusatz von Alkali zu ihrer Lösung an der Luft sich schön grün färben; schmelzendes Kalihydrat zerlegt sie in Quercetinsäure und Phloroglucin. Hlasiwetz hält die Constitution $\left.\begin{matrix}C_{17}H_{10}O_6\\ 2(C_6H_5O_2)\end{matrix}\right\}O_2$ für diese Verbindung und $\left.\begin{matrix}C_{17}H_{10}O_6\\ H(C_6H_5O_2)\end{matrix}\right\}O_2$ für das Quercetin nicht für unwahrscheinlich.

§. 323. Rhamnin. — In den Gelbbeeren, der Frucht des Kreuzdorns, Rhamnus tinctoria, die zum Gelbfärben benutzt wird, fand Kane (Journ. f. prakt. Chem. 29, 481) einen in Aether löslichen Farbstoff, Chrysorhamnin, und einen in heissem Wasser löslichen, Xanthorhamnin. Ersterer ist goldgelb, krystallinisch und wird beim Kochen mit Wasser in den zweiten, harzartigen übergeführt. — Gellatly (Centralbl. 1858, 477) entzog den Gelbbeeren mit Alkohol eine in gelben, feinen, seideglänzenden Nadeln anschiessende Substanz, die er Xanthorhamnin nannte und für welche er die Formel $C_{23}H_{28}O_{14} + 5H_2O$ (das Wasser entweicht bei 100°) aufstellte; sie ist nicht in Aether, leicht in Alkohol und Wasser löslich und beim Verdunsten der wässrigen Lösung schiessen keine Krystalle wieder an. Die alkoholische Lösung giebt mit Zinn-, Blei- und Aluminiumsalzen gelbe Niederschläge. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt sich dieses Rhamnin in Trauben-

zucker und eine gelbe, in Wasser, Alkohol und Aether fast unlösliche Substanz, Rhamnetin, $C_{11}H_{10}O_5$, nach der Gleichung:

$$C_{23}H_{28}O_{14} + 3H_2O = 2C_6H_{12}O_6 + C_{11}H_{10}O_5.$$

(Vergl. S. 611.)

Bolley (Ann. 115, 57) entzog den Gelbbeeren mit rohem Aether eine Substanz, die den Eigenschaften und der Zusammensetzung nach Quercetin war.

§. 324. Luteolin. — Es ist der gelbe Farbstoff der Reseda luteola, die getrocknet im Handel unter dem Namen Wau vorkommt und zum Gelbfärben dient. Die ersten Angaben über den Farbstoff wurden von Chevreul gemacht, eine ausführlichere Untersuchung stellte Moldenhauer (Ann. 100, 180) mit demselben an. — Der mit heissem Weingeist bereitete Auszug des Waus wird verdunstet, der nach einiger Zeit entstandene amorphe Absatz mit Wasser gewaschen, mit concentrirter Essigsäure ausgekocht und das beim Erkalten des Filtrats sich abscheidende Luteolin nach dem Trocknen unter der Luftpumpe mit Aether ausgezogen; das beim Verdunsten des ätherischen Auszugs bleibende Luteolin wird in Alkohol gelöst und die Lösung (150 Cc.) mit Wasser (3 bis 4 Liter) zum Kochen erhitzt, worauf das heisse Filtrat beim Erkalten Luteolin in mikroskopischen Krystallen absetzt. — Das Luteolin ist rein gelb, krystallisirt in mikroskopischen, vierseitigen, concentrisch gruppirten Nadeln, löst sich in 37 Th. Alkohol, 625 Th. Aether, 5000 Th. kochendem und 14000 Th. kaltem Wasser, schmilzt über 320° und sublimirt zum Theil unzersetzt. Es röthet schwach Lackmus, löst sich in Alkalien mit tiefgelber Farbe und giebt in heisser wässriger Lösung mit Metallsalzen Niederschläge; verdünntes Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung grün. Das Luteolin löst sich in verdünnten Säuren kaum, wird auch beim Kochen mit denselben nicht zersetzt (ist kein Glucosid); heisse Essigsäure löst um so mehr, je concentrirter sie ist, lässt es aber beim Erkalten fast vollständig wieder fallen. — Moldenhauer giebt dem Luteolin die Formel $C_{20}H_{14}O_8$.

Nach Bolley (Ann. 115, 60) unterscheiden sich Luteolin und der von Hlasiwetz aus Quercetin erhaltene Körper, $C_{29}H_{20}O_{12}$, in mehreren Reactionen ziemlich bedeutend.

§. 325. Thujin, $C_{20}H_{22}O_{12}$. — Von Kawalier (Journ. f. prakt. Chem. 74, 8) in den grünen Theilen von Thuja occidentalis aufgefunden. — Der weingeistige colirte Auszug wird nach dem Erkalten vom ausgeschiedenen Wachs filtrirt, der Weingeist abdestillirt und der Rückstand nach Zusatz von Wasser und einigen Tropfen essigsauren Bleis filtrirt. In dem braungelben Filtrat bringt Bleizucker einen Niederschlag hervor, der mit Schwefelwasserstoff zerlegt wird; die von Schwefelblei heiss abfiltrirte Flüssigkeit wird durch Erhitzen im Kohlensäurestrom von Schwefelwasserstoff befreit und liefert darauf beim Verdunsten im Vacuum Krystalle von Thujin, die durch mehrmaliges Lösen in heissem verdünntem Weingeist und Verdunsten der Lösung im Vacuum rein erhalten werden.

Die Eigenschaften des Thujins sind die vom Quercitron angeführten.

Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren zerlegt sich das Thujin in Zucker und Thujetin, $C_{14}H_{14}O_8$. Der Zucker ist nicht krystallisirbar, scheidet so viel Kupferoxydul aus der Fehling'schen Lösung wie Traubenzucker und besitzt, bei 100° getrocknet, die Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6$. Nach Rochleder (Ann. 112, 108) soll er vom Quercitrinzucker verschieden sein. — Das Thujetin gleicht in den meisten seiner Eigenschaften dem Quercetin, nur färbt sich die weingeistige Lösung auf Zusatz von Alkalien grün.

Thujetin verwandelt sich beim Kochen mit Barytwasser durch Wasseraufnahme in Thujetinsäure ($C_{14}H_{11}O_{13}$?), die nach Zusatz verdünnter Schwefelsäure und Alkohol zur Flüssigkeit sich aus dem heissen Filtrat in mikroskopischen Nadeln abscheidet. Auch bei Zersetzung des Thujins mit kochendem Barytwasser bildet sich neben krystallisirbarem Zucker die Thujetinsäure.

In der Thuja occidentalis ist ausser Thujin noch eine andere Substanz enthalten, das Thujigenin, $C_{14}H_{12}O_7$, welche aus der Flüssigkeit, aus welcher mit Bleizucker das Thujin entfernt ist (siehe oben), mit basisch essigsaurem Blei gefällt wird. Behandelt man diesen Bleiniederschlag so, wie vorhin für die Bleiverbindung des Thujins angegeben wurde, so erhält man mikroskopische Krystalle des Thujigenins. Sie sind in Wasser schwer, in Weingeist leicht löslich, färben sich mit Ammoniak grün und geben beim Kochen mit Chloracetyl eine harzige Verbindung, welche aus Thujigenin, in dem 1 H durch Acetyl ersetzt ist, bestehen soll.

Das Thujigenin entsteht auch aus dem Thujin zugleich mit Zucker bei Einwirkung von Säuren:

$$C_{20}H_{22}O_{12} + H_2O = C_{14}H_{12}O_7 + C_6H_{12}O_6.$$

§. 326. In den Blättern des Buchweizens (Polygonum fagopyrum) kommt nach Schunck (Jahresber. 1857, 489; 1859, 527) ein Farbestoff vor, der durch Auskochen der Blätter der ausgewachsenen Pflanze mit Wasser, Vermischen der colirten Flüssigkeit mit wenig Bleizucker, Erhitzen der Flüssigkeit zum Sieden und Versetzen des heissen Filtrats mit etwas Essigsäure beim Stehen in gelben Krystallnadeln anschiesst. Er ist neutral, geschmacklos, schmilzt auf dem Platinblech, ist schwer in kaltem, wenig in heissem Wasser, leichter in kochendem Alkohol löslich, wird durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure anscheinend nicht verändert, von concentrirter Schwefelsäure gelöst und durch Wasser wieder gefällt, von kochender Salpetersäure in Oxalsäure verwandelt; die Alkalien lösen ihn mit tiefgelber Farbe, an der Luft scheinen sich die Lösungen zu zersetzen. Die wässrige Lösung wird von Eisenvitriol grünlich, von Eisenchlorid olivenbraun gefärbt, von Bleizucker chromgelb gefällt. Die Zusammensetzung des Farbstoffes soll $C_{15}H_{20}O_{10}$, die der Bleiverbindung $C_{15}H_{18}Pb_2O_{10}$ sein.

§. 327. Ilixanthin (Moldenhauer, Ann. 102, 346). — Die Blätter von Ilex aquifolium zieht man mit Alkohol aus, destillirt den Weingeist von der Tinctur ab und lässt den filtrirten Rückstand einige Tage stehen; das körnige Sediment, welches sich dann gebildet hat, wird nach dem Waschen mit Aether nochmals in Weingeist gelöst, durch Abdampfen und Wasserzusatz wieder gefällt und aus heissem Wasser umkrystallisirt. — Strohgelbe, mikroskopische Nadeln, zwischen 188° und 198° schmelzend, bei 215° unter Zersetzung siedend, unlöslich in Aether und kaltem Wasser, löslich in heissem Wasser und Alkohol;

die wässrige Lösung wird auf Zusatz von Alkalien orangefarben, von Eisenchlorid grün gefärbt und giebt mit Bleizucker einen gelben Niederschlag (die Zusammensetzung entspricht der empirischen Formel $C_{17}H_{22}O_{11}$). — Aus dem wässrigen Extract der Ilexblätter wurde nach dem Fällen mit basisch essigsaurem Blei, Erwärmen des Filtrats mit Bleioxydhydrat, Fällen der abfiltrirten Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff und Verdunsten zum Syrup ein an Zucker reicher Syrup erhalten, in welchem sich Krystalle eines Calciumsalzes der Ilexsäure absetzen; die abgeschiedene Säure ist leicht löslich.

§. 328. Aesculin (Schillerstoff), $C_{21}H_{24}O_{13}$. — Die Eigenthümlichkeit des wässrigen Auszugs der Kastanienrinde, im auffallenden Lichte blau, im durchfallenden gelb zu erscheinen, war schon früher vielen Chemikern aufgefallen, aber erst 1830 stellte Minor den eigenthümlichen Schillerstoff rein dar. Ausführlicher untersucht wurde er von Trommsdorff (Ann. 14, 189), Rochleder und Schwarz (Ann. 87, 186; 88, 356) und Zwenger (Ann. 90, 63).

Zerkleinerte Rosskastanienrinde wird mit Wasser ausgekocht, der Auszug mit Bleizucker gefällt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und die vom Schwefelblei filtrirte Flüssigkeit zum dünnen Syrup verdunstet. Die nach einigen Tagen abgeschiedenen Krystalle werden abgepresst und mehreremal aus schwachem Weingeist und siedendem Wasser umkrystallisirt. (Vergl. auch §. 313.) — Das Aesculin krystallisirt in blendend weissen, oft kugelförmig gruppirten Prismen, die bitter schmecken, sich in 12,5 Th. kochendem, sehr wenig in kaltem Wasser, in 24 Th. siedendem Alkohol (0,798 spec. Gew.), viel weniger in kaltem Alkohol und kaum in Aether lösen. Auch eine sehr verdünnte Aesculinauflösung erscheint im auffallenden Lichte blau, im durchfallenden farblos, Säuren machen diesen Dichroismus verschwinden, Alkalien stellen ihn wieder her. Die wässrige Lösung giebt mit basisch essigsaurem Blei einen Niederschlag. Das Aesculin schmilzt bei 160° und zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt, wobei etwas Aesculetin sublimirt.

Das Aesculin zerlegt sich bei 30° mit Emulsin in Berührung oder beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Aesculetin und Zucker:

$$C_{21}H_{24}O_{13} + 3H_2O = \underset{\text{Aesculetin.}}{C_9H_6O_4} + \underset{\text{Zucker.}}{2C_6H_{12}O_6}.$$

Diese Formel verlangt 74,4 Zucker, gefunden wurde ein Mal von Rochleder und Schwarz (Ann. 88, 357) 70,7 und später (Jahresber. 1856, 678) 52,5 Zucker, das erste Mal war das Aesculin mit Emulsin, zuletzt mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure zerlegt.

Aesculetin, $C_9H_6O_4$ (Rochleder und Schwarz, Zwenger l. c.). — Aesculin wird in erwärmter, ziemlich concentrirter Salzsäure gelöst, einige Zeit zum Kochen erhitzt und, wenn die Flüssigkeit durch ausgeschiedenes Aesculetin breiartig wird, kaltes Wasser hinzugegossen; das abgeschiedene Aesculetin wird mit kaltem Wasser gewaschen, in warmem Weingeist gelöst, mit Bleizucker gefällt und der gelbe Niederschlag nach dem Auswaschen in heissem Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt; aus dem heissen Filtrat scheidet sich beim Erkalten das Aesculetin fast vollständig ab, das nochmals umkrystallisirt wird. — Es krystallisirt in feinen, glänzenden Nadeln, die bitter schmecken, sich kaum in kaltem, leichter in kochendem Wasser, leicht in warmem Alkohol, fast nicht in Aether lösen. — Bei 100°

verliert das Aesculetin 6,6 Proc. Wasser und färbt sich gelb, schmilzt erst über 270° und verflüchtigt sich dabei theilweise. — Die heisse wässrige Lösung des Aesculetins zeigt das Schillern in geringem Grade; es löst sich in verdünnten Alkalien leicht mit goldgelber Farbe, welche auf Zusatz von Säuren wieder verschwindet, scheidet beim Kochen Kupferoxydul aus einer kalischen Kupferlösung, giebt mit Eisenchlorid eine intensiv grüne Färbung und mit essigsaurem Blei einen gelben Niederschlag, $C_9H_4Pb_2O_4$.

Beim Erwärmen mit Acetylchlorür (dem noch eine Spur Phosphorchlorür beigemengt ist) löst sich das Aesculetin allmälig unter Salzsäureentwickelung und nach Entfernung des überschüssigen Chlorids erstarrt der Rückstand krystallinisch; wird er nach dem Zerreiben mit Wasser ausgekocht, so scheiden sich aus diesem beim Erkalten weisse kleine Nadeln, $C_9H_3(C_2H_3O)_3O_4$, ab, die sich in Alkohol und Aether lösen und nicht mehr Eisenchlorid grün färben. (Nachbaur, Ann. 107, 248.)

In den Kapseln der Früchte der Rosskastanie fand Hlasiwetz (Centralbl. 1860, 483) in einigen Jahren zur Zeit der Reife eine krystallisirte Säure, Capsulaescinsäure, $C_{13}H_{12}O_8$, die durch Eisenchlorid blau, von Aetzkali roth gefärbt wird und unzersetzt sublimirt.

§. 329. Fraxin, $C_{27}H_{30}O_{17}$. — Die Eschenrinde, deren Lösung blaue Fluorescenz zeigt, enthält nach Salm-Horstmar (Journ. f. prakt. Chem. 71, 250; 78, 365) diese Substanz, sie kommt auch nach Stokes (Jahresber. 1858, 524; 1859, 578; zuerst Pariin genannt) in den Rinden der Aesculus- und Pariaarten vor und wurde noch von Rochleder (Journ. f. prakt. Chem. 78, 366; Centralbl. 1860, 481) genauer untersucht.

Die zur Blüthezeit gesammelte und an der Luft getrocknete Rinde von Fraxin. excels. wird mit Wasser ausgekocht, der Auszug mit Bleizucker und die vom Niederschlage filtrirte Flüssigkeit mit basisch essigsaurem Blei gefällt; der letzte Niederschlag wird in Wasser vertheilt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die Lösung zur Krystallisation verdunstet. — 50 Pfund Kastanienrinde werden mit Weingeist (35° B.) ausgekocht, der filtrirte weingeistige Auszug mit weingeistiger Bleizuckerlösung gefällt, der Niederschlag mit Weingeist ausgewaschen, in Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die filtrirte Flüssigkeit wird im Vacuum verdunstet, der trockne Rückstand gepulvert, mit wenig Wasser von 0° angerieben und die entstandene Gerbsäurelösung rasch abfiltrirt; die nicht gelöste Masse setzt aus einer gesättigten Lösung in heissem Wasser lange, büschelförmig vereinigte Nadeln des Fraxins ab. — Es schmeckt bitter und adstringirend, löst sich wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser, nicht in Aether, wenig in kaltem, leicht in heissem Alkohol. Die concentrirte wässrige Lösung ist gelb und zeigt nach dem Verdünnen mit Wasser blaue Fluorescenz, welche durch Spuren von Alkalien vermehrt, von Säuren aufgehoben wird. Das Fraxin schmilzt bei 320° und erstarrt zu einer amorphen Masse, die in verdünnten Alkalien mit orangerother Farbe löslich ist; in höherer Temperatur zersetzt es sich und liefert ein in kaltem Wasser leicht lösliches Sublimat. Die wässrige Fraxinlösung wird von Alkalien schwefelgelb, von Eisenchlorid grün gefärbt und dann gelb gefällt und die ammonia-

kalische Lösung giebt mit Bleizucker einen gelben Niederschlag. Das Fraxin zerlegt sich mit verdünnten Säuren in Zucker und Fraxetin:

$$C_{27}H_{30}O_{17} + 3H_2O = C_{15}H_{12}O_8 + 2C_6H_{12}O_6.$$
Fraxetin.

Diese Gleichung verlangt 57 Proc. Zucker, gefunden wurden 54 Proc. Zucker.

Fraxetin, $C_{15}H_{12}O_8$. — Es scheidet sich aus der Zersetzung des Fraxins in farblosen Krystallen ab, die aus Alkohol in Nadeln krystallisiren, sich in etwa 10000 Th. kaltem, 300 Th. kochendem Wasser, etwas leichter in Alkohol und etwas in warmem Aether lösen. In concentrirter Schwefelsäure und Salzsäure ist es unverändert löslich, Salpetersäure färbt es erst violett, dann roth und gelb und zuletzt wird die Flüssigkeit farblos. Die heisse wässrige Lösung des Fraxetins reagirt sauer, färbt sich auf Zusatz von Alkalien, kohlensauren Alkalien und alkalischen Erden gelb, mit Eisenchlorid grünlich-blau; die Lösung des Fraxetins in schwefligsaurem Ammonium wird auf Zusatz von Ammoniak ebenfalls gelb gefärbt. — Es schmilzt bei der Schmelzhitze des Zinns und erstarrt krystallinisch.

§. 330. Saponin, Senegin. — Dieser Stoff ist in vielen Pflanzen aufgefunden; in Saponaria officinalis, Gypsophylla Struthium, Agrostemma Githago, Polygala senega u. s. w. Untersucht wurde er namentlich von Rochleder und Schwarz (Ann. 88, 357) und Bolley Ann. 90, 211). — Die levantinische Seifenwurzel (von Gypsophylla Struthium) wird zerkleinert, mit 85procentigem Weingeist ausgekocht und heiss filtrirt; beim Erkalten fällt das Saponin vollkommen weiss, aber nicht ganz aschenfrei. — Es ist ein weisses, nicht krystallinisches Pulver, das anfangs süsslich, hinterher kratzend bitterlich schmeckt, dessen Staub starkes Niesen verursacht, das sich wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser löst und eine schäumende Lösung hervorbringt, sich auch in Alkohol besonders in der Wärme löst, aber unlöslich in Aether ist. — Das Saponin bläht sich beim Erhitzen auf und wird zersetzt. Beim Kochen mit Salpetersäure liefert es ein gelbes Harz, Schleimsäure und Oxalsäure (Bussy, Ann. 7, 168). Mit Bleizucker giebt die wässrige Lösung einen gelatinösen Niederschlag.

Das Saponin wird beim Kochen mit Säuren (leicht von Salzsäure, schwierig von Schwefelsäure) zerlegt in Chinovin (Sapogenin) und Zucker oder einen Stoff von ähnlicher Zusammensetzung. Die Gleichung für diese Zersetzung kann nicht gegeben werden, weil die Formel des Saponins aus den vorliegenden, nicht genügend übereinstimmenden Analysen nicht festgestellt werden kann. Die Formel für das Chinovin ist nach Hlasiwetz (siehe unten) $C_{30}H_{48}O_8$, für den Zucker aus dem Saponin fanden Rochleder und Schwarz nach dem Trocknen bei 100° die Formel $C_{12}H_{22}O_{22}$ und geben an, dass er eine fade schmeckende, in Wasser leicht lösliche gelbbraune Substanz sei. (Nach Bolley schmeckt der mit Säuren aus Sapogenin abgeschiedene Zucker süss und reducirt die Fehling'sche Lösung.)

§. 331. Caincasäure. — Sie wurde von François, Pelletier und Caventou in der Wurzel von Chiococca racemosa entdeckt, von Liebig analysirt und von Rochleder und Hlasiwetz (Ann. 76, 338) untersucht. — Der weingeistige Auszug der Wurzel wird mit einer weingeistigen Bleizuckerlösung vermischt, die vom Niederschlage filtrirte Flüssigkeit mit basisch essigsaurem Blei gefällt, dieser Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zerlegt und die vom Schwefelblei getrennte Flüssigkeit concentrirt; es scheidet sich die Caincasäure beim Stehen krystallinisch ab und wird zur Reinigung aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt. — Farblose, seideglänzende Nadeln, die in 600 Th. Wasser, auch wenig in Aether, leicht in Alkohol löslich sind, bei 100° Krystallwasser verlieren, beim Erhitzen im Röhrchen erweichen, verkohlen und ein weisses Sublimat liefern. Von alkoholischer Bleizuckerlösung und basisch essigsaurem Blei wird ihre Lösung gefällt. — Die Caincasäure zerlegt sich beim Kochen mit verdünnten Säuren in Chinovin (Chiococcasäure) und Zucker; Alkalien wirken ähnlich. Eine Gleichung für diese Zersetzung lässt sich ebensowenig wie für die des Saponins geben, weil die Formel der Caincasäure noch nicht festgestellt ist.

§. 332. Chinovin (Chinovasäure), $C_{30}H_{48}O_8$. — Es findet sich in der China nova (Pelletier und Caventou), in der echten Chinarinde (Schwarz, Ann. 80, 330) und entsteht bei der Spaltung des Saponins (Rochleder und Schwarz, Ann. 88, 357) und der Caincasäure (Rochleder und Hlasiwetz, Ann. 76, 338). Ausser von den genannten Chemikern sind noch grössere Arbeiten darüber von Schnedermann (Ann. 45, 277) und Hlasiwetz (Ann. 79, 145; 111, 182) geliefert. — Die China nova wird mit Kalkmilch gekocht, der Auszug mit Salzsäure gefällt und der Niederschlag mehrere Mal in Weingeist gelöst und wieder durch Wasser abgeschieden, bis er vollkommen farblos ist; oder der Niederschlag wird in Kalkmilch gelöst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt und durch Salzsäure das Chinovin wieder gefällt.

Das Chinovin ist eine amorphe, dem Gummi ähnliche Masse von bitterem Geschmack, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether; beim Erhitzen zersetzt es sich und liefert ein dickes Oel nebst Spuren von Krystallen. — In alkalischen Flüssigkeiten löst es sich leicht und diese Lösungen bringen in Metallsalzen Niederschläge hervor, welche aber keine constante Zusammensetzung besitzen.

Beim Einleiten von Salzsäuregas in die weingeistige Lösung erwärmt sich dieselbe und es scheidet sich Chinovasäure ab, und die von Salzsäure (mit kohlensaurem Blei) befreite und verdunstete Lösung liefert eine dem Mannitan in Eigenschaften und Zusammensetzung gleichende Substanz; für diese Metamorphose lässt sich demnach die Gleichung geben:

$$C_{30}H_{48}O_8 + H_2O = \underset{\text{Chinovasäure.}}{C_{24}H_{38}O_4} + \underset{\text{Mannitan.}}{C_6H_{12}O_5}.$$

Chinovasäure, $C_{24}H_{38}O_4$ (Hlasiwetz und Gilm, Ann. 111, 182). — Das beim Einleiten von Salzsäuregas in eine alkoholische Chinovalösung sich abscheidende Krystallmehl wird abfiltrirt, mit schwachem Weingeist gewaschen

und in grossen Mengen kochenden Alkohols gelöst und durch Abdestilliren des Weingeists wieder abgeschieden. — Die Chinovasäure ist ein blendend weisses, glänzend krystallinisches, lockeres Pulver, ohne Geschmack, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether und kaltem Weingeist und erst in grossen Mengen kochenden Weingeists löslich; bis 140° erhitzt verliert sie nicht am Gewicht, auf dem Platinblech schmilzt sie und stösst nach Weihrauch riechende Dämpfe aus. Sie löst sich leicht in verdünnten kaustischen und kohlensauren Alkalien, die Lösungen schmecken bitter, fällen Metallsalze und Säuren scheiden die Chinovasäure als voluminöse Gallerte, die allmälig pulvrig wird, aus.

Das Kaliumsalz, $2(C_{24}H_{36}K_2O_4) + 3H_2O$, scheidet sich gallertartig aus, wenn eine kalische Lösung der Säure eingedampft wird. Das Silbersalz, $C_{24}H_{36}Ag_2O_4$, ist ein voluminöser, gegen Licht sehr empfindlicher Niederschlag.

Die Chinovasäure wird von Salzsäure und kochender gewöhnlicher Salpetersäure fast nicht verändert, von concentrirter Schwefelsäure gelöst und durch Wasser wieder gefällt, von Phosphorchlorid beim gelinden Erwärmen unter Salzsäureentwickelung zersetzt; beim Erhitzen geht bis 110° Phosphoroxychlorid über und der violette Rückstand schäumt und verkohlt in höherer Temperatur. — Die Chinovasäure stimmt in den meisten Stücken mit der Insolinsäure ($C_9H_8O_4$) überein und scheint mit ihr homolog zu sein.

§. 333. Cyclamin. — Von Luca (Journ. f. prakt. Chem. 71, 330) in den Wurzelknollen von Cyclamen Europaeum entdeckt. — Die zerschnittenen Knollen werden in der Kälte mit Weingeist ausgezogen, vom Auszug wird der Weingeist abdestillirt, der Rückstand bei 100° zur Trockne gebracht, wieder mit kaltem Weingeist extrahirt und die beim freiwilligen Verdunsten des weingeistigen Extracts sich abscheidende amorphe Substanz durch nochmaliges Lösen in heissem Weingeist und Abscheiden durch Abkühlung der Lösung gereinigt. — Das Cyclamin ist amorph, neutral, geruchlos, schmeckt kratzend, bräunt sich am Lichte, zieht Wasser aus der Luft an, wird in kaltem Wasser zu einer durchscheinenden, zähen Substanz, löst sich dann und bildet eine schäumende, bei 60° bis 75° gerinnende Flüssigkeit, welche das polarisirte Licht nach links ablenkt; das durch Erwärmen coagulirte Cyclamin löst sich beim längeren Stehen mit der erkalteten Flüssigkeit wieder. Die Lösung absorbirt Brom und Chlor und coagulirt ohne sich zu färben. Beim Erwärmen mit Emulsin auf 30° bis 35° wird es unter Bildung gährungsfähigen Zuckers zerlegt; Salzsäure coagulirt die Lösung bei 80° und bildet ebenfalls Zucker. Concentrirte Schwefelsäure löst das Cyclamin zu einer gelben, dann violett werdenden Flüssigkeit. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht unter Wasserstoffentwickelung eine eigenthümliche, in Wasser schwer lösliche Säure. (Die Analyse des Cyclamins entspricht der empirischen Formel C_2H_4O.)

Nach Martius (Jahresber. 1859, 571) ist das aus dem weingeistigen Auszug der Knollen von Cyclamen europaeum krystallisirt erhaltene Cyclamin $C_{20}H_{24}O_{10}$ zusammengesetzt und spaltet sich beim Kochen mit Säuren in Zucker und Cyclamiretin, $C_{14}H_{16}O_6$.

§. 334. Daphnin, $C_{31}H_{34}O_{19} + 4H_2O$. — Es wurde von Vauquelin in Daphne alpina, von C. Gmelin und Baer in Daphne mezereum nachgewiesen und von Zwenger (Ann. 115, 1) näher studirt.

Frische Seidelbastrinde wird nach dem Befeuchten mit Weingeist im Mörser zerstossen, mit starkem Alkohol längere Zeit im Wasserbade digerirt, der abgegossene Alkohol wieder auf neue Rinde gegossen, der Weingeist abdestillirt, der Rückstand unter Umrühren mit Wasser ausgekocht, das wässrige Filtrat mit essigsaurem Blei und die vom Niederschlage getrennte Flüssigkeit mit überschüssigem basisch essigsaurem Blei versetzt und längere Zeit gekocht. Der Niederschlag wird nach dem Auswaschen mit kochendem Wasser übergossen, mit Schwefelwasserstoff zerlegt und das Filtrat zum Syrup verdunstet, der nach längerem Stehen Krystalle des Daphnins abscheidet, welche mit kaltem verdünntem Weingeist gewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisirt werden. — Der Rückstand von der Bereitung des Extract. mezerei aeth. — der mit Aether erschöpfte alkoholische Extract der Seidelbastrinde — kann mit Vortheil zur Darstellung des Daphnins benutzt werden. — Das Daphnin scheidet sich bei raschem Krystallisiren in feinen seideglänzenden Nadeln, beim langsamen Erkalten einer wässrigen oder weingeistigen Lösung in grösseren, durchsichtigen Prismen ab, löst sich wenig in kaltem, leicht in warmem Wasser, etwas mehr in kaltem, sehr leicht in kochendem Alkohol, dagegen nicht in Aether; es schmeckt bitter und reagirt sauer. Bei gelindem Erwärmen verlieren die Krystalle das Krystallwasser, schmelzen bei ungefähr 200° zu einer farblosen Flüssigkeit und zersetzen sich bei einer sehr nahe liegenden Temperatur; beim Erhitzen zwischen zwei Uhrgläsern tritt dabei ein Sublimat von Daphnetin auf. — In Alkalien löst es sich leicht mit gelber Farbe, die Lösung färbt sich an der Luft braun, Bleizucker fällt die Lösung nicht, basisch essigsaures Blei färbt sie gelb und beim Kochen scheidet sich ein gelblicher Niederschlag aus; Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung bläulich, beim Kochen wird die Flüssigkeit gelb und liefert beim Erkalten einen dunkelgelben Niederschlag.

Durch verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure oder durch eine Emulsinlösung wird das Daphnin in Daphnetin und Zucker zerlegt:

$$C_{31}H_{34}O_{19} + 2H_2O = \underset{\text{Daphnetin.}}{C_{19}H_{14}O_9} + \underset{\text{Zucker.}}{2C_6H_{12}O_6}.$$

Daphnetin, $C_{19}H_{14}O_9$. — Die mit verdünnter Schwefelsäure gekochte Daphninlösung scheidet beim Erkalten Krystalle ab, die man in warmem Wasser löst und mit Bleizucker fällt; den gelben gelatinösen Niederschlag wäscht man aus, übergiesst ihn mit kochendem Wasser, zerlegt ihn mit Schwefelwasserstoff und reinigt die beim Erkalten des heissen Filtrats anschiessenden Krystalle durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Wasser. — Das Daphnetin krystallisirt in feinen, farblosen, das Licht stark brechenden Prismen, löst sich leicht in kochendem Wasser und kochendem Alkohol, wenig in kaltem Wasser und Aether, schmeckt adstringirend, reagirt schwach sauer, schmilzt über 250° zu einer schwach gelblichen Flüssigkeit, erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch und sublimirt mit Leichtigkeit schon unter 250°. Von Salpetersäure wird es roth gefärbt, von concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe gelöst und von Wasser wieder krystallinisch gefällt, mit Alkalien giebt es gelbe oder rothgelbe Lösungen, die sich an der Luft dunkler färben, mit Kalk- oder Barytwasser und

mit essigsaurem Blei gelbe Niederschläge (der Bleiniederschlag ist $C_{19}H_{10}Pb_4O_9$), mit Eisenchlorid eine intensiv grüne Färbung, aus einer Silberlösung scheidet es schnell das Metall und aus einer kalischen Kupferlösung schon in der Kälte Kupferoxydul ab.

§. 335. Ononin, $C_{30}H_{34}O_{13}$. — Es wurde in der Wurzel von Ononis spinosa von Hlasiwetz (Journ. f. prakt. Chem. 65, 419) entdeckt. — Die Wurzel wird mit Wasser eine Stunde gekocht, der Auszug mit Bleizucker gefällt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt und das Schwefelblei rasch getrocknet, zerrieben und einige Mal mit starkem Weingeist ausgekocht; aus der concentrirten weingeistigen Lösung scheidet sich das Ononin in gelben warzigen Massen ab, die man mit kaltem Alkohol wäscht und durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist unter Zusatz von Thierkohle reinigt. — Das Ononin besteht aus kleinen farblosen Nadeln oder Blättchen ohne Geschmack, ist nicht in kaltem, wenig in heissem Wasser löslich und schiesst daraus beim Erkalten in mikroskopischen, büschelförmig vereinigten Nadeln an; in Aether ist das Ononin fast unlöslich, in siedendem Alkohol löst es sich allmälig vollständig. Es schmilzt bei ungefähr 235°, bräunt sich aber schon früher. — Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rothgelber Farbe, die nach einiger Zeit kirschroth wird; auf Zusatz von etwas Braunstein tritt sogleich carminrothe Färbung ein. Chlorwasser ist ohne Einwirkung. Eisenchlorid bringt keine Farbenveränderung in der Ononinlösung hervor und diese wird nur von basisch essigsaurem Blei gefällt.

In kochender Salzsäure löst sich das Ononin auf, die Lösung trübt sich aber sogleich und setzt kleine mikroskopische Nadeln von Formonetin ab und zugleich entsteht Zucker:

$$\underset{}{C_{30}H_{34}O_{13}} = \underset{\text{Formonetin.}}{C_{24}H_{22}O_7} + \underset{\text{Zucker.}}{C_6H_{12}O_6}.$$

Von heisser Ammoniakflüssigkeit wird das Ononin unverändert gelöst, beim Kochen mit Kalilauge oder Barytwasser wird es aber in Onospin und Ameisensäure zerlegt:

$$C_{30}H_{34}O_{13} + H_2O = \underset{\text{Onospin.}}{C_{29}H_{34}O_{12}} + \underset{\text{Ameisensäure.}}{CH_2O_2}.$$

Onospin, $C_{29}H_{34}O_{12}$. — Nachdem die Lösung des Ononins in Barytwasser längere Zeit gekocht hat, wird Kohlensäure hindurch geleitet und das gefällte kohlensaure Barium mit Wasser ausgekocht; das heisse Filtrat trübt sich beim Erkalten erst milchig und erstarrt darauf zu einem Brei schuppiger Krystalle, die aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt werden. (Aus der mit Kohlensäure ausgefällten Flüssigkeit scheiden sich beim Verdunsten Krystalle von ameisensaurem Barium ab.) — Das Onospin krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen tafelförmigen Krystallen, aus Weingeist in strahlig vereinigten Prismen; in Weingeist und siedendem Wasser ist es leicht löslich, in kaltem Wasser und in Aether kaum; es schmilzt bei 162°, zersetzt sich über 200° und giebt beim Erhitzen im Röhrchen ein geringes Sublimat. Die Lösung des Onospin giebt mit Eisenchlorid eine kirschrothe Färbung und mit basisch essigsaurem Blei einen Niederschlag; gegen concentrirte Schwefelsäure und gegen Braunstein und Schwefelsäure verhält es sich wie das Ononin.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure löst es sich auf und zersetzt sich unter Abscheidung von Ononetin und Bildung von Zucker:

$$\mathrm{C_{29}H_{34}O_{12} = \underset{\text{Ononetin.}}{C_{23}H_{22}O_6} + \underset{\text{Zucker.}}{C_6H_{12}O_6}}.$$

Formonetin, $C_{24}H_{22}O_7$. — Ononin wird in einem Kolben unter fortwährendem Umschwenken mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure gekocht, der abgeschiedene Krystallbrei mit kaltem Wasser gewaschen und aus starkem heissem Weingeist umkrystallisirt. — Das Formonetin bildet kleine Krystalle, die kaum in Wasser und Aether, vollständig in kochendem Alkohol löslich sind; es giebt mit Metallsalzen keine Niederschläge und mit Eisenchlorid keine Färbung, färbt sich aber mit concentrirter Schwefelsäure und Braunstein prächtig violett. — In Alkalien löst es sich auf und zerlegt sich beim Kochen der Lösung in Ameisensäure und Ononetin:

$$\mathrm{C_{24}H_{22}O_7 + H_2O = \underset{\text{Ameisensäure.}}{CH_2O_2} + \underset{\text{Ononetin.}}{C_{23}H_{22}O_6}}.$$

Ononetin, $C_{23}H_{22}O_6$. — Onospin wird in dem zehnfachen Gewicht kochenden Wassers gelöst, verdünnte Schwefelsäure bis zur bleibenden Trübung hinzugetropft und dann die Flüssigkeit bei einer dem Sieden nahen Temperatur erhalten; das Ononetin fällt in Oeltropfen, die beim Erkalten erstarren und aus heissem Weingeist umkrystallisirt werden. — Strahlige, büschelförmig vereinigte, lange spröde Prismen, die sich in Alkohol leicht, in warmem Aether etwas und aus Weingeist krystallisirt in Wasser fast nicht lösen; wenn das Ononetin aber aus einer Lösung in Alkalien, die es leicht auflösen, durch Salzsäure gefällt wird, so ist der Niederschlag theilweise in kochendem Wasser löslich. — Es schmilzt bei 120°, ist nicht sublimirbar und stösst beim Erhitzen auf dem Platinblech zum Husten reizende Dämpfe aus. — Die ammoniakalische Lösung färbt sich an der Luft dunkelgrün. Gegen Schwefelsäure und Braunstein und gegen Eisenchlorid verhält es sich wie das Onospin. — Beim Erhitzen mit Salpetersäure schmilzt es und oxydirt sich unter Verbreitung eines zu Thränen reizenden Geruchs.

Aus dem zum Syrup verdunsteten alkoholischen Auszuge der Wurzel von Ononis spinosa setzen sich nach einigen Tagen Krystalle von der Zusammensetzung $C_{12}H_{20}O$ ab, die durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist unter Zusatz von Thierkohle gereinigt werden. — Es sind feine, verfilzte Krystalle, geruchlos und geschmacklos, in Wasser nicht, in Aether wenig, in kochendem Wasser leicht löslich, beim Erhitzen erst schmelzend und in höherer Temperatur einen an Weihrauch erinnernden Geruch verbreitend; die alkoholische Lösung reagirt neutral und giebt mit Metallsalzen keine Niederschläge. Die Krystalle werden von concentrirter Schwefelsäure mit gelblicher Farbe gelöst und Braunstein verändert dieselbe nicht, von kochender Salzsäure und Kalilauge nicht angegriffen. — Bei 100° bildet Chlor ein amorphes, nicht in Wasser und Alkohol, dagegen in Aether lösliches Substitutionsproduct, $C_{12}H_{18}Cl_2O$.

§. 336. Im Handel kommen unter dem Namen Jalappawurzel die Rhizome zweier mexicanischer Convolvulaceen, Convolvulus Schiedeanus und Convolvulus orizabensis, vor, beide enthalten homologe

Glucoside, denen die purgirenden Eigenschaften der Wurzel zukommen. Gründliche Untersuchungen dieser Glucoside sind von Mayer ausgeführt (Ann. 88, 121 über Convolvulin; Ann. 95, 129 über Jalappin), von früheren Untersuchungen ist nur die Kayser's (Ann. 51, 81) als einigermassen brauchbar anzuführen. — Von dem Scammoniumharz (der an der Luft erhärtete Milchsaft der Wurzel von Convolvulus Scammonia) bewies Spirgatis (Ann. 116, 289), dass es dasselbe Glucosid wie Convolvulus orizabensis (Jalappin) liefere, nachdem zwei vorhergehende Arbeiten von Keller (Ann. 104, 63; 109, 209) abweichende Resultate gegeben hatten.

Convolvulin (Rhodeoretin), $C_{31}H_{50}O_{16}$. — Die mit kochendem Wasser erschöpfte Wurzel von Convolvulus Schiedeanus wird mit Weingeist (90 Proc.) ausgezogen, die weingeistige Lösung mit Thierkohle entfärbt und verdunstet; das zurückbleibende Harz wird mit Aether behandelt, das darin Unlösliche in wenig absolutem Alkohol gelöst und daraus mit Aether gefällt; eine mehrmalige Wiederholung dieser Operation liefert reines Convolvulin. — Bei 100^0 getrocknet ist es vollkommen weiss, spröde, gleicht dem arabischen Gummi und ist ohne Geruch und Geschmack; es ist leicht löslich in Alkohol, wenig in Wasser, nicht in Aether; Essigsäure löst es leicht auf. Im feuchten Zustande schmilzt es unter 100^0 und lässt sich in Fäden ziehen, vollkommen trocken erweicht es bei 141^0, schmilzt bei 150^0 zu einer gelblichen Flüssigkeit und zersetzt sich über 155^0; auf dem Platinblech erhitzt verbrennt es mit leuchtender Flamme.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Convolvulin mit rother Farbe und auf Zusatz von Wasser wird Convolvulinol ölförmig abgeschieden und Zucker bleibt in Lösung:

$$C_{31}H_{50}O_{16} + 5H_2O = \underset{\text{Convolvulinol.}}{C_{13}H_{24}O_3} + \underset{\text{Zucker.}}{3C_6H_{12}O_6}.$$

Salpetersäure oxydirt das Convolvulin, wobei Oxalsäure und Ipomsäure auftreten. — Die Alkalien lösen das Convolvulin und es verwandelt sich durch Wasseraufnahme in Convolvulinsäure.

Convolvulinsäure, $C_{31}H_{52}O_{17}$ oder $C_{31}H_{54}O_{18}$ (Mayer giebt die Formel $C_{31}H_{53}O_{35}$). — Convolvulin wird mit Barytwasser gekocht, der Baryt mit Schwefelsäure entfernt und die Flüssigkeit im Wasserbade verdunstet. — Die Convolvulinsäure ist eine weisse, hygroskopische, dem Convolvulin gleichende Masse, die sich in allen Verhältnissen in Wasser und Alkohol, nicht in Aether löst, etwas über 100^0 erweicht, zwischen 100^0 bis 120^0 schmilzt und sich über 120^0 zersetzt. Gegen concentrirte Schwefelsäure, Salpetersäure und Essigsäure verhält sie sich wie Convolvulin, beim Kochen mit verdünnten Säuren oder bei Einwirkung des Emulsins wird sie in Convolvulinol und Zucker zerlegt.

Die Convolvulinsäure zerlegt die kohlensauren Alkalien und alkalischen Erden; ihre mit Ammoniak neutralisirte Lösung fällt von den Metallsalzen nur das basisch essigsaure Blei.

Das Kaliumsalz, $C_{31}H_{51}KO_{17}$ (?), wird durch Neutralisation der wässrigen Säure mit kohlensaurem Kalium, Verdampfen zur Trockne und Ausziehen des Rückstandes mit Weingeist als gelbliche, amorphe Masse erhalten. Das Bariumsalz, $C_{31}H_{51}BaO_{17}$, gleicht dem vorigen. Man gewinnt es durch

Kochen des Convolvulins mit nicht überschüssigem Barytwasser, Ausfällen des Filtrats mit Kohlensäure und Verdunsten des Filtrats im Wasserbade.

Convolvulinol, $2(C_{13}H_{24}O_3) + H_2O$. — Durch die weingeistige Lösung des Convolvulins oder der Convolvulinsäure wird Salzsäuregas geleitet, worauf sich nach einigen Tagen das Convolvulinol in krystallinisch erstarrenden Oeltropfen abscheidet. — Es schiesst aus Alkohol und Aether bei sehr langsamem Verdunsten in undeutlichen Krystallen an, aus der verdünnten heissen wässrigen Lösung in sehr dünnen biegsamen Krystallen, die bei 38°,5 bis 39° schmelzen, bei 36° wieder erstarren, schwach sauer reagiren, sich schwer in reinem, leichter in säurehaltigem Wasser, sehr leicht in Alkohol, weniger in Aether lösen, beim Erhitzen schmelzen und sich anscheinend unzersetzt verflüchtigen unter Verbreitung eines kratzenden, stark zum Husten reizenden Geruchs.

In Alkalien löst sich das Convolvulinol leicht auf und Säuren fällen aus der Lösung Convolvulinolsäure, $C_{13}H_{24}O_3$, welche die Eigenschaften des Convolvulinols besitzt, nur liegt der Schmelzpunkt bei 42° bis 42°,5, der Erstarrungspunkt bei 36° und die Reaction ist stärker sauer.

Convolvulinolsaures Barium, $2(C_{13}H_{23}BaO_3) + H_2O$. — Convolvulinol wird einige Minuten mit Barytwasser gekocht, es krystallisirt dann beim Erkalten das Bariumsalz in feinen, sternförmig vereinigten, farblosen Nadeln heraus, die beim Erhitzen schmelzen und in höherer Temperatur stechende Dämpfe entwickeln. — Das Kupfersalz, $2(C_{13}H_{23}CuO_3) + H_2O$, Bleisalz, $C_{13}H_{23}PbO_3$, und Silbersalz sind Niederschläge.

§. 337. Jalappin, $C_{34}H_{56}O_{16}$. — Das rohe Harz wird aus Convolvulus orizabensis oder Scammoniumharz ebenso dargestellt wie das Convolvulin aus Convolvulus Schiedeanus; es unterscheidet sich von letzterem dadurch, dass es sich völlig in Alkohol und Aether löst. Zur Reinigung wird das Harz in Weingeist gelöst, die Lösung bis zu eintretender Trübung mit Wasser vermischt, mit Thierkohle gekocht, das Filtrat mit Bleizucker und etwas Ammoniak versetzt, die filtrirte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff vom Blei befreit, der Weingeist durch Destillation entfernt, das abgeschiedene Harz nach dem Auswaschen mit Wasser in Aether gelöst und die ätherische Lösung verdunstet. Dieses so gereinigte Harz ist noch nicht vollkommen rein, denn es liefert bei Behandlung mit Alkalien ausser Jalappinsäure eine eigenthümlich riechende, flüchtige Säure in sehr geringer Menge. — Das Jalappin ist schwach gelblich, in dünnen Schichten durchsichtig und farblos, ohne Geruch und Geschmack, bei 100° spröde und schmilzt über 150° zu einer gelben, dicken Flüssigkeit. In Wasser ist es nicht, in Alkohol, Aether, Benzol und Terpentinöl leicht löslich. — Es verhält sich gegen Säuren und Alkalien wie das Convolvulin und erleidet beim Lösen in concentrirter Schwefelsäure, Kochen mit verdünnten Säuren und Schmelzen mit Kalihydrat Zerlegung in Jalappinol und Zucker:

$$C_{34}H_{56}O_{16} + 5H_2O = \underset{\text{Jalappinol.}}{C_{16}H_{30}O_3} + \underset{\text{Zucker.}}{3C_6H_{12}O_6}.$$

Jalappinsäure, $C_{34}H_{60}O_{18}$ oder $C_{34}H_{58}O_{17}$ (die Formel von Mayer ist $C_{34}H_{59}O_{35}$). — Man erhält sie beim Kochen des Jalappins mit Barytwasser, Fällen des Baryts mit Schwefelsäure und Verdunsten des Filtrats. — Die Jalappinsäure ist unkrystallisirbar, schwach gelblich gefärbt, durchscheinend, glänzend, spröde, sehr hygroskopisch, erweicht erst über

100° und schmilzt bei 120° zu einer syrupdicken Flüssigkeit, die über den Schmelzpunkt erhitzt sich rasch zersetzt. Sie ist leicht in Wasser, auch in Alkohol und Aether löslich, reagirt sauer, zerlegt die kohlensauren Alkalien und alkalischen Erden und fällt nur basisch essigsaures Blei; von Säuren wird sie in Jalappinol und Zucker zerlegt.

Jalappinsaures Barium, $C_{34}H_{59}BaO_{18}$ (?). — Jalappinsäurelösung wird mit Barytwasser bis zur alkalischen Reaction vermischt, Kohlensäure durchgeleitet, nach dem Erwärmen filtrirt und abgedampft; es bleibt eine amorphe Masse, die bei 100° spröde wird, in höherer Temperatur schmilzt und sich zersetzt. — Bei mehrstündigem Kochen von Jalappin mit 2 Th. Barythydrat in 4 Th. Wasser, Fällen der Lösung mit Kohlensäure und Verdunsten des Filtrats erhält man eine der vorhergehenden gleichende Bariumverbindung von der Zusammensetzung $C_{34}H_{57}Ba_3O_{18}$ (?).

Jalappinol, $2(C_{16}H_{30}O_3) + H_2O$. — Die ziemlich concentrirte wässrige Lösung der Jalappinsäure wird mit $\frac{1}{2}$ Vol. rauchender Salzsäure vermischt und 6 bis 8 Tage stehen gelassen, worauf sich ein Krystallbrei von Jalappinol ausgeschieden hat, der mit kaltem Wasser gewaschen und in heissem Wasser umgeschmolzen wird. — Aus einer heiss gesättigten weingeistigen Lösung scheidet sich das Jalappinol beim Erkalten in blumenkohlartigen, geruchlosen, kratzend schmeckenden weissen Krystallen aus, die hart und spröde sind, bei 62° bis 62°,5 schmelzen, bei 59°,5 erstarren, sich nicht in kaltem, wenig in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösen und in alkoholischer Lösung schwach sauer reagiren. Kaustische Alkalien verwandeln das Jalappinol in Jalappinsäure. (Von Spirgatis wurde das Jalappinol nicht, sondern nur die Jalappinolsäure erhalten.)

Jalappinolsäure, $C_{16}H_{30}O_3$. — Natronhydrat wird mit etwa $\frac{1}{6}$ Wasser geschmolzen, in kleinen Portionen Jalappin eingetragen und erhitzt, bis kein Wasserstoff mehr entwickelt wird. Die Masse wird in Wasser gelöst, der grösste Theil des Alkalis mit einer Säure neutralisirt und das nach einigen Stunden herauskrystallisirende jalappinolsaure Kalium in heisser wässriger Lösung mit Säuren zerlegt; es scheidet sich Jalappinolsäure ab, die in weingeistiger Lösung mit Kohle behandelt und durch Zusatz von warmem Wasser aus dieser Lösung abgeschieden wird. — Von dem Jalappinol unterscheidet sich die Jalappinolsäure ausser in der Zusammensetzung nur durch den Schmelzpunkt: sie schmilzt bei 64° bis 64°,5 und erstarrt bei 61°,5 bis 62°. — Jalappinolsaures Barium, $C_{16}H_{29}BaO_3$. — Barytwasser wird mit Jalappinol oder Jalappinolsäure gekocht; das Bariumsalz scheidet sich aus dem heissen Filtrat in feinen weissen Nadeln ab, die sich schwer in kochendem, kaum in kaltem Wasser, am leichtesten in heissem verdünntem Weingeist lösen und beim Erhitzen schmelzen. — Jalappinolsaures Blei, $C_{16}H_{29}PbO_3$, ist ein weisser amorpher Niederschlag.

Jalappinolsäure-Aethyläther, $C_{16}H_{29}(C_2H_5)O_3$ (Spirgatis, Ann. 116, 313). — Durch die kochende Lösung der Jalappinolsäure in absolutem Alkohol wird Salzsäuregas geleitet, Wasser zugemischt, das sich ausscheidende, nach einigen Stunden fest werdende Oel mit kaltem Weingeist gewaschen, in heissem Weingeist gelöst, die Lösung mit einer heissen verdünnten Sodalösung vermischt und der Niederschlag vollständig durch mehrmaliges Lösen in kochendem Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt. — Flache, bei 32°,5 schmelzende Krystalle.

Ueber Ipomsäure, welche bei der Oxydation des Convolvulins und Jalappins mit Salpetersäure entsteht, vergl. S. 432.

§. 338. Pinipikrin, $C_{22}H_{36}O_{11}$ (?). — Es kommt in den Nadeln und der Rinde von Pinus sylvestris (Kawalier, Ann. 89, 360) vor. Die weingeistige Auskochung der Nadeln von Pinus sylvestris wird der Destillation unterworfen, der Rückstand mit Wasser vermischt und die vom ausgeschiedenen Harz getrennte Flüssigkeit nach Zusatz einiger Tropfen Bleizuckerlösung filtrirt. Das Filtrat wird in der Siedhitze mit basisch essigsaurem Blei gefällt, die vom Niederschlag getrennte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff vom Blei befreit und in einem Kohlensäurestrome eingedampft. Der zurückbleibende extractartige Rückstand wird mit einer Mischung von wasserfreiem Alkohol und Aether ausgezogen, die Lösung verdunstet, der Rückstand wieder mit Alkohol und Aether behandelt und dieses so oft wiederholt, bis der Rückstand vollkommen in Alkohol und Aether löslich ist. — Das Pinipikrin bleibt beim Verdunsten dieser Lösung als licht gelbbraunes, zu einem gelblichen Pulver zerreibbares, amorphes Product zurück, löst sich in Wasser, Alkohol und einer Mischung von Alkohol und Aether, nicht in reinem Aether, schmeckt intensiv bitter, wird bei 55° weich, bei 80° dickflüssig, bei 100° vollkommen durchsichtig und erstarrt zu einer bräunlich gelben, spröden Masse, die schnell Feuchtigkeit aus der Luft anzieht.

Das Pinipikrin liefert bei der Destillation mit verdünnter Schwefelsäure ein kaum gelblich gefärbtes, rasch Sauerstoff absorbirendes Oel — Ericinol, $C_{10}H_{16}O$ —, das beim Stehen dunkelbraun wird, und im Rückstande bleibt Zucker:

$$C_{22}H_{36}O_{11} + 2H_2O = \underset{\text{Ericinol.}}{C_{10}H_{16}O} + 2C_6H_{12}O_6.$$

Ericolin. — Es findet sich in den Blättern von Ledum palustre (Willigk, Ann. 84, 363. Rochleder und Schwarz, Ann. 84, 366). — Der wässrige und zur Honigdicke eingedampfte Extract der Blätter wird mit Weingeist ausgezogen, der Auszug nach Verflüchtigung des Alkohols mit Barytwasser gefällt, die vom Niederschlag und mit Kohlensäure vom Baryt befreite Flüssigkeit mit Bleizucker und das Filtrat mit basisch essigsaurem Blei gefällt. — Dieser letzte Niederschlag liefert nach dem Zersetzen mit Schwefelwasserstoff unter Wasser beim Verdunsten der wässrigen Lösung das Ericolin, welches von verdünnten Säuren in der Wärme in Humussubstanzen und Ericinol zerlegt wird.

Ericinol, $C_{10}H_{16}O$ (?). — Ausser durch Zersetzung des Pinipikrins und Ericolins mit verdünnten Säuren wird es auch bei der Destillation der Blätter von Ledum palustre, Rhododendron ferrugineum, Calluna vulgaris, Erica herbacea, Arctostaphylos uva ursi mit Wasser erhalten. Es ist ein blassgelbes Oel, von starkem, nicht unangenehmem Geruch und ziemlich löslich in Wasser.

§. 339. Crocin, $C_{58}H_{84}O_{30}$ (?). — Es wurde von Quadrat (Ann. 80, 340) im Safran, von Rochleder und Mayer (Journ. f. prakt. Chem. 74, 1) in den chinesischen Gelbschoten (Früchten von Gardenia grandiflora) gefunden. — Der mit Aether erschöpfte Safran wird mit Wasser ausgekocht, der wässrige Auszug mit basisch essigsaurem Blei gefällt und der ausgewaschene und in Wasser vertheilte Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Der Niederschlag von Schwefelblei und Farbestoff wird mit Weingeist ausgekocht, die Lösung zur Trockne gebracht, der Rückstand wieder mit Wasser ausgezogen und der Auszug verdunstet. Das (unreine) Crocin bleibt als morgenrothes Pulver. — Die gepulverten Gelbschoten kocht man mit Wein-

geist aus, filtrirt die nach dem Abdestilliren des Weingeistes bleibende Flüssigkeit, rührt sie nach dem Verdünnen mit Wasser mit Thonerdehydrat an und fällt die nach mehreren Tagen abfiltrirte Flüssigkeit mit basisch essigsaurem Blei; mit dem Niederschlage verfährt man wie bei der Darstellung aus Safran angegeben ist. — Das Crocin ist nach dem Zerreiben ein lebhaft rothes Pulver, leicht in Wasser und Weingeist, schwer in Aether löslich; die Lösung besitzt die Farbe einer Chromsäurelösung und giebt mit Bleisalzen einen orangefarbenen Niederschlag. Concentrirte Schwefelsäure färbt die concentrirte wässrige Lösung erst indigblau, dann violett. Alkalien vermehren die Löslichkeit in Wasser in hohem Grade und bei der Destillation geht ein ölartiger Körper über, der sich nach einiger Zeit aus dem wässrigen Destillat als braune Masse abscheidet. Das Crocin färbt sich bei 120° schwärzlichbraun, wird bei 150° rothglänzend, bei 180° rothbraun unter Aufblähen und zersetzt sich bei 200° vollständig.

Beim Kochen des Crocins mit verdünnten Säuren zerlegt es sich in Crocetin und Zucker:

$$C_{58}H_{84}O_{30} + 5H_2O = \underset{\text{Crocetin.}}{C_{34}H_{46}O_{11}} + 4C_6H_{12}O_6.$$

Die Menge des sich abscheidenden Crocetins betrug 41 Proc., berechnet 49 Proc., es bleiben also 8 Proc. gelöst und da ausserdem nur Zucker auftritt, muss dessen Menge 56,6 Proc. sein. Der Zucker war süss, krystallisirte leicht, reducirte aber nur halb so viel Fehling'sche Kupferlösung als ein gleiches Gewicht Traubenzucker, verhält sich also möglicher Weise wie die Melitose (§. 283).

Crocetin, $C_{34}H_{46}O_{11}$ (?). — Es ist ein dunkelrothes amorphes Pulver, löst sich wenig in Wasser und Aether, leicht in Alkohol, verhält sich gegen concentrirte Schwefelsäure und Bleisalze wie das Crocin. Mit Zinnsalz gebeizte Zeuge werden beim Kochen damit schmutzig grüngelb gefärbt, nehmen aber mit verdünntem Ammoniak eine goldgelbe, glänzende, gegen Licht und Seife echte Farbe an.

§. 340. Solanin, $C_{43}H_{71}NO_{16}$. — Es wurde 1821 von Desfosses entdeckt und findet sich in verschiedenen Theilen der Solanumarten, z. B. in den Beeren von Solanum nigrum, S. tuberosum und S. dulcamara, besonders reichlich in den Kartoffelkeimen. Aeltere Untersuchungen über Solanin sind von Otto (Ann. 7, 150; 26, 232), Wackenroder (Berz. Jahresber. 24, 404), Baumann (ibid. 406) u. A. ausgeführt. Das Solanin besitzt basische Eigenschaften und es wurde deshalb als stickstoffhaltig betrachtet, bis O. Gmelin (Ann. 110, 167) das Fehlen des Stickstoffs behauptete und zugleich seine Spaltbarkeit in Zucker und Solanidin nachwies, welche letztere auch Zwenger (Ann. 109, 244) gefunden hat. Zwenger und Kind (Ann. 118, 129) haben in neuester Zeit eine ausführliche Untersuchung des Solanins geliefert, die Spaltung in Solanidin und Zucker bestätigt und die oben angeführte Formel festgestellt, nach welcher das Solanin allerdings ein stickstoffhaltiger Körper ist.

Frische zerkleinerte Kartoffelkeime kocht man mit schwach schwefelsäurehaltigem Wasser aus, fällt die schnell ausgepresste Flüssigkeit in der Wärme mit Ammoniak, filtrirt den Niederschlag nach längerem Stehen ab, trocknet ihn und zieht ihn mit kochendem Weingeist aus. Beim Erkalten des Filtrats scheidet sich das Solanin ziemlich vollständig aus und wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Weingeist gereinigt. Es muss in kalter, mässig concentrirter Salzsäure vollkommen ohne Trübung löslich sein.

Das Solanin krystallisirt aus der heissen weingeistigen Lösung beim Erkalten, oder aus der kalten weingeistigen Lösung beim Verdunsten in feinen, seideglänzenden Nadeln, wird aus der wässrigen Lösung seiner Salze durch Alkalien als gelatinöser Niederschlag gefällt, löst sich kaum in Wasser und Aether, wenig in kaltem, leichter in kochendem Weingeist. Es schmeckt schwach bitter, färbt sich beim Erhitzen und schmilzt bei ungefähr 235° zu einer gelblichen Masse, die beim Erkalten amorph erstarrt, zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen, dabei den Geruch nach verbrennendem Zucker verbreitend, und giebt bei rasch ausgeführter trockner Destillation eine dickflüssige Masse, die vorzugsweise Solanidin gelöst enthält. Es reagirt sehr schwach alkalisch, löst sich leicht in Säuren und bildet damit Salze von bitterem und stark brennendem Geschmack, welche sich leicht in Alkohol lösen und daraus beim Verdunsten meist in durchscheinend gelatinösen Massen gewonnen werden, sich leicht in wenig Wasser lösen, durch mehr Wasser aber unter Abscheidung von Solanin zersetzt werden und in Aether fast unlöslich sind. Concentrirte Salpetersäure bildet damit in der Kälte eine farblose Lösung, welche sich bald bläulichroth färbt und dann ein braunes Harz abscheidet; beim Erhitzen mit der Säure erfolgt Zersetzung und aus der gelben Flüssigkeit scheiden sich weisse Krystalle ab. — Gold- und Silberlösung werden vom Solanin reducirt, die Fehling'sche Kupferlösung bleibt beim Kochen unverändert, Kalilauge ist auch bei längerem Kochen ohne Einwirkung, beim Kochen mit verdünnten Säuren tritt aber Zerlegung in Zucker und ein Solanidinsalz ein, welche Spaltung auch von concentrirten Säuren in der Kälte bewirkt wird, wobei aber das abgeschiedene Solanidin sich in zwei neue Alkaloide verwandelt:

$$\underset{\text{Solanin.}}{C_{43}H_{71}NO_{16}} + 3\,H_2O = \underset{\text{Solanidin.}}{C_{25}H_{41}NO} + 3\,(C_6H_{12}O_6).$$

Der abgeschiedene Zucker zeigt alle Eigenschaften des Traubenzuckers; die Gleichung verlangt 63 Proc., gefunden wurden 65,2 Proc. Zucker.

Salzsaures Solanin, $C_{43}H_{71}NO_{16}, HCl$. Aether fällt es aus der weingeistigen Lösung als gelatinösen Niederschlag, der an der Luft zu einer farblosen gummiartigen Masse eintrocknet. Die weingeistige mit Platinchlorid vermischte Lösung giebt mit Aether einen schwach gelblichen Niederschlag, $C_{43}H_{71}NO_{16}, HCl, PtCl_2$, der durch wiederholtes Lösen in Weingeist und Fällen mit Aether gereinigt wird und nach dem Trocknen im Vacuum eine gelbe, amorphe, spröde, hygroskopische Masse darstellt. — Saures schwefelsaures Solanin, $C_{43}H_{71}NO_{16}, SH_2O_4$. Wird durch Aether aus der weingeistigen, mit verdünnter Schwefelsäure vermischten Lösung des Solanins gefällt und gleicht im Aeussern der salzsauren Verbindung, wird aber nicht durch Wasser zersetzt. — Das neutrale Salz, $2(C_{43}H_{71}NO_{16}), SH_2O_4$, ist gummiartig und wird

beim Auflösen des Solanins in einer wässrigen Lösung des sauren Salzes erhalten.

Solanidin, $C_{25}H_{41}NO$. — Solanin wird mit sehr verdünnter Schwefelsäure so lange gekocht, bis die Flüssigkeit gelblich erscheint, die beim Erkalten sich abscheidende Krystallmasse von schwefelsaurem Solanidin mit wenig Wasser gewaschen, in wenig verdünntem Weingeist gelöst und mit kohlensaurem Barium zersetzt. Der Niederschlag wird mit absolutem Weingeist ausgekocht, das beim Erkalten des Filtrats auskrystallisirende Solanidin in kaltem Aether gelöst und die beim Verdunsten gewonnenen Krystalle noch so oft durch Auflösen in Aether und Verdunsten der Lösung gereinigt, bis sie vollkommen weiss sind. — Leichter erhält man das Solanidin durch Zersetzung des Solanins mit Salzsäure, Fällen des abgeschiedenen und wieder in Weingeist gelösten salzsauren Solanins mit Ammoniak und Umkrystallisiren des gefällten Solanidins aus Weingeist und Aether.

Das Solanidin krystallisirt in feinen, seideglänzenden Nadeln, löst sich leicht in Weingeist und Aether, kaum in kochendem Wasser, schmeckt in alkoholischer Lösung bitter und etwas adstringirend, bleibt bei 100° unverändert, schmilzt über 200° und erstarrt beim Erkalten strahlig krystallinisch, sublimirt bei raschem Erhitzen fast vollständig ohne Veränderung, zersetzt sich dagegen bei langsamem Erhitzen schon unter dem Schmelzpunkt. Es wird durch Kochen mit Alkalien nicht verändert, reducirt nicht Gold- und Silberlösung und die Fehling'sche Kupferlösung, wird durch kalte concentrirte Salpetersäure nach und nach in eine rothe ölige Flüssigkeit verwandelt und in der Wärme von dieser Säure zersetzt. Concentrirte Schwefelsäure färbt das Solanidin roth, löst es dann mit rother Farbe und Wasser fällt zwei neue Alkaloide; dieselben bilden sich bei längerem Stehen der Lösung des Solanidins oder Solanins in verdünnterer Schwefelsäure.

Das Solanidin reagirt etwas stärker alkalisch als das Solanin und bildet mit den Säuren Salze, die in der Regel leicht krystallisiren und in Wasser und Säuren schwer löslich sind.

Salzsaures Solanidin, $C_{25}H_{41}NO, HCl$. — Säulen, die wenig in Wasser und freier Salzsäure, fast nicht in Aether, leicht in Alkohol löslich sind, in sehr hoher Temperatur schmelzen und schon vor dem Schmelzen unzersetzt sublimiren. Wird die weingeistige und mit Platinchlorid vermischte Lösung in Wasser gegossen, so scheiden sich gelbliche Flocken ab, die in heissem Weingeist gelöst und mit Wasser bis zur eintretenden Trübung vermischt die Platinverbindung, $C_{25}H_{41}NO, HCl, PtCl_2$, als gelblich gefärbtes, aus mikroskopischen Kügelchen bestehendes Pulver liefern.

Die von Moitessier (Ann. 101, 368) beschriebenen Verbindungen Aethylsolanin, Amylsolanin und Aethylamylsolanin konnte O. Gmelin nicht erhalten, welcher bei wochenlangem Erhitzen des Solanins mit Jodäthyl auf 112° durchaus keine Einwirkung bemerkte.

§. 341. Digitalin. — Es ist der wirksame Bestandtheil der Digitalis purpurea und kommt in grösster Menge im Samen vor. Man hat dasselbe noch nicht in reinem Zustande erhalten, daher die Angaben über Zusammensetzung und Eigenschaften sehr von einander abweichen. (Vergl. Homolle, Berz. Jahresber. 26, 720. Homolle und Quevenne, Jahresber. 1851, 567. Walz, ibid. und Jahresber. 1858, 528.) — Die getrockneten und gepulverten Blätter zieht man mit kaltem Wasser aus, fällt mit basisch essigsaurem Blei, befreit das Filtrat mit kohlensaurem Natrium von Blei,

mit oxalsaurem Ammonium vom Kalk, mit phosphorsaurem Natrium von der Magnesia und fällt dann mit Gerbsäure das Digitalin; dieser Niederschlag wird noch feucht mit Bleiglätte zerrieben, dann mit Weingeist digerirt, die weingeistige Lösung mit Thierkohle entfärbt, in gelinder Wärme verdunstet und mit kochendem Aether behandelt, der Digitalin ungelöst lässt; um dasselbe weiter zu reinigen, soll es noch mit Wasser ausgezogen und der Rückstand mit kaltem Weingeist (70 Proc.) zum Brei angerieben werden, den man auf einem Filter abtropfen lässt, und mit Alkohol von derselben Stärke nachwäscht, so lange derselbe noch ungefärbt abläuft; das Zurückbleibende löst man in siedendem Alkohol (80 bis 85 Proc.) und filtrirt. Es scheidet sich dann beim Erkalten das Digitalin fast vollständig in einer aus mikroskopischen rundlichen Körnern bestehenden Masse ab (welche nach dem Trocknen bei 100° $C_{11}H_{19}O_9$ zusammengesetzt sein soll. Delffs). Es färbt sich bei 180°, löst sich in den Säuren und giebt bei anhaltendem Kochen mit verdünnten Säuren eine die Fehling'sche Lösung reducirende Substanz. Es schmeckt sehr bitter und wirkt äusserst giftig.

Nach Kosmann (Centralbl. 1861, 109) spaltet sich das Digitalin mit Schwefelsäure in Digitalretin und Zucker:

$$\underset{\text{Digitalin.}}{C_{27}H_{44}O_{15}\,(?)} + 2\,H_2O = \underset{\text{Digitalretin.}}{C_{15}H_{24}O_5\,(?)} + \underset{\text{Zucker.}}{2\,C_6H_{12}O_6}.$$

Das Digitalretin ist ein amorpher, in Wasser unlöslicher, in Aether und Alkohol (90°) wenig löslicher, in kochendem Alkohol leicht löslicher Körper, der sich in Alkalien nicht auflöst und von basisch essigsaurem Blei aus der alkoholischen Lösung gefällt wird.

Das Digitalin soll sich beim Kochen mit Alkalien in Digitalinsäure verwandeln, die mit verdünnter Schwefelsäure ebenfalls in Digitalretin und Zucker zerfällt.

§. 342. Myronsäure (vergl. S. 448). — Sie ist in neuester Zeit wieder von Ludwig und Lange (Centralbl. 1861, 148) untersucht. — Der frisch gestossene Senf wird mit heissem Weingeist (80 Proc.) ausgezogen, der Rückstand mit kaltem Wasser behandelt, die Lösungen im Wasserbade verdunstet und der Rückstand mit schwächerem heissem Weingeist ausgezogen; diese Auszüge geben bei der Concentration Krystalle von myronsaurem Kalium (0,2 Proc.). Das myronsaure Kalium soll $C_{10}H_{19}KNS_2O_{19}$ (?) zusammengesetzt sein und giebt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure eine Flüssigkeit, welche die Fehling'sche Kupferlösung reducirt. Die Lösung absorbirt nach Zusatz von Myrosin Sauerstoff, scheidet Schwefel ab, riecht nach Senföl und enthält schwefelsaures Kalium und Zucker (45 Proc.), von welchem nur die Hälfte nach unmittelbarem Zusatz der Hefe in Gährung geräth, die andere Hälfte erst nach dem Kochen der abfiltrirten Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure; zerstossener weisser Senf entwickelt aus der Lösung des myronsauren Kaliums auch Senföl. — Das myronsaure Kalium färbt sich beim Kochen mit Kalilauge unter Ammoniakentwickelung gelb und entwickelt dann auf Zusatz von Salzsäure Schwefelwasserstoff; ähnlich verhält sich Kalkmilch, wobei aber noch ein Niederschlag von kohlensaurem Calcium entsteht, und die mit Salzsäure vermischte Lösung zeigt mit Eisenchlorid nicht die Reaction auf Sulfocyansäure. Die wässrige Lösung setzt beim Erwärmen mit Sublimat Calomel, mit salpetersaurem Quecksilber(oxydul) metallisches Quecksilber ab und salpetersaures Silber bewirkt nach eini-

gen Minuten einen weissen Niederschlag, der sich beim Kochen löst und bald als schwarzes Schwefelsilber wieder erscheint, wobei starker Geruch nach Senföl auftritt. — Ludwig und Lange betrachten das myronsaure Kalium als eine Verbindung von schwefligsaurem Kalium mit Senföl und Zucker.

§. 343. Ruberythrinsäure, $C_{22}H_{24}O_{12}$ (?). — Nach Rochleder (Ann. 80, 321; 82, 205) findet sich diese Verbindung in der Krappwurzel (von Rubia tinctoria) und liefert bei Einwirkung der Alkalien oder Säuren und bei der Gährung der Krappwurzel Zucker und den Krappfarbestoff, das Alizarin. Dass letzterer in der frischen Krappwurzel nicht in freiem Zustande vorkomme, sondern durch Zersetzung aus einer anderen Verbindung entstehe, zeigten schon Higgins (Journ. f. prakt. Chem. 46, 1) und Schunck (Ann. 81, 336; 87, 344); Higgins nannte diese Verbindung Xanthin, Schunck dagegen Rubian. Obgleich nun die Untersuchungen der drei genannten Chemiker den Gegenstand nur unvollständig beleuchten, so scheint doch daraus mit einiger Wahrscheinlichkeit zu folgen, dass Xanthin und Rubian nur unreine Ruberythrinsäure sind.

Statt der oben berechneten Formel $C_{22}H_{24}O_{12}$ ($C = 55,0$; $H = 5,0$) nimmt Rochleder $C_{36}H_{40}O_{20}$ (gefunden $C = 54,5$; $H = 5,1$), Schunck $C_{28}H_{34}O_{15}$ (gefunden $C = 54,8$; $H = 5,5$) und Gerhardt $C_{16}H_{16}O_{8} + HO$ (berechnet $C = 55,8$; $H = 4,9$) an. — Der mit heissem Wasser bereitete Auszug der frischen Krappwurzel wird mit Bleizucker gefällt, die vom Niederschlage getrennte Flüssigkeit mit (nicht überschüssigem) basisch essigsaurem Blei versetzt und der dunkel-fleischfarbene Niederschlag in Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt; die Ruberythrinsäure wird hierbei vom Schwefelblei zurückgehalten, welches mit wenig kaltem Wasser gewaschen und mit Alkohol ausgekocht wird. Aus der eingedampften weingeistigen und mit Wasser verdünnten Lösung fällt wenig Barytwasser einen weissen, zu entfernenden, mehr Barytwasser darauf einen dunkelrothen Niederschlag von ruberythrinsaurem Barium, der in verdünnter Essigsäure gelöst und nach Neutralisation der meisten Säure mit Ammoniak wieder mit basisch essigsaurem Blei gefällt wird; das jetzt gewonnene reine ruberythrinsaure Blei wird mit Alkohol angerührt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die alkoholische Lösung mit dem Schwefelblei zum Sieden erhitzt und heiss filtrirt; beim Erkalten und Verdunsten des Filtrats krystallisirt Ruberythrinsäure heraus, die nochmals aus möglichst wenig heissem Wasser umkrystallisirt wird. — Seideglänzende, gelbe Prismen, schwierig in kaltem, leicht in heissem Wasser, in Alkohol und Aether mit goldgelber Farbe, in wässrigen Alkalien mit blutrother Farbe löslich. Die wässrige Lösung wird von Barytwasser dunkel-kirschroth, von basisch essigsaurem Blei und nach Zusatz von Alaunlösung von Ammoniak zinnoberroth gefällt. — Die Lösung der Ruberythrinsäure in Alkalien nimmt beim Kochen die Farbe einer alkalischen Alizarinlösung an und Säuren fällen dann Alizarin; beim Kochen mit verdünnter Salzsäure scheidet sich eine gelbe Gallerte aus, die sich zu gelben Flocken von Alizarin zusammenzieht, und in der Lösung ist Zucker nachzuweisen. Diese Zersetzung geschieht wahrscheinlich nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Ruberythrinsäure.}}{C_{22}H_{24}O_{12}} + 3\,H_2O = \underset{\text{Alizarin.}}{C_{10}H_6O_3} + \underset{\text{Zucker.}}{2\,C_6H_{12}O_6}.$$

Emulsin bewirkt diese Spaltung der Ruberythrinsäure nicht.

Nach Schunck stellt man nach folgender Methode das Rubian dar: Krapp wird auf einem Seihetuch mit siedendem Wasser übergossen (auf 1 Pfund Krapp 4 Quart Wasser), zur heissen Flüssigkeit Knochenkohle gesetzt (1 Unze auf 1 Pfund Krapp), gut umgerührt, die braune Flüssigkeit nach dem Absetzen der Kohle decantirt und diese auf einem Filter mit kaltem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser beim Kochen mit Salzsäure sich nicht mehr grün färbt. Die Knochenkohle wird dann so lange mit siedendem Alkohol ausgezogen, als dieser sich noch gelb färbt, die Lösung verdunstet, und das noch unreine Rubian nochmals auf gleiche Weise mit derselben Knochenkohle behandelt. Wenn eine Probe des zum Auskochen der Knochenkohle benutzten Alkohols sich mit Salzsäure nicht mehr grün färbt, sondern gelb bleibt, wird der Alkohol durch Destillation entfernt, von einer flockigen Substanz filtrirt, das erkaltete Filtrat mit Schwefelsäure vermischt, von den gefällten harzigen Tropfen wieder filtrirt, mit kohlensaurem Blei die Schwefelsäure entfernt und das Filtrat in sehr gelinder Wärme eingedampft. — Das Rubian, welches nicht frei von (5 bis 7 Proc.) Asche erhalten werden konnte, ist eine harte, glänzende, amorphe, dem Gummi gleichende Masse, in dünnen Schichten mit gelber Farbe durchscheinend, in grösseren Stücken dunkelbraun, leicht in Wasser, weniger in Alkohol, nicht in Aether löslich, schmeckt bitter, zersetzt sich bei 130° und giebt in höherer Temperatur orangefarbene Dämpfe von Alizarin. Die wässrige Lösung giebt weder mit Säuren noch mit Metallsalzen, ausser mit basisch essigsaurem Blei einen Niederschlag. — Concentrirte Schwefelsäure löst das Rubian mit rother Farbe; kochende Salpetersäure bildet Phtalsäure; verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure fällen in der Siedhitze gelbe Flocken und in der Lösung bleibt Zucker. (Die gelben Flocken bestehen aus Alizarin, Rubianin — aus heissem Alkohol in gelben Nadeln anschiessend —, Rubiretin — ein braunes Harz — und Verantin — ein röthlichbraunes Pulver —.) Ammoniak und die fixen Alkalien färben die Rubianlösung roth, Baryt und Kalk bringen rothe Niederschläge hervor; (bei Luftzutritt sollen die Alkalien und alkalischen Erden das Rubian in Rubiansäure — gelbe Nadeln —, Rubihydran, Rubidehydran und Rubiadin zersetzen). Ein in der Krappwurzel vorkommendes Ferment, das Erythrozym — aus dem mit kaltem Wasser bereiteten Auszug des Krapps mit Weingeist zu fällen — soll eine Lösung des Rubians in einigen Stunden in eine Gallerte verwandeln, die Alizarin und andere Producte enthält; Bierhefe, in Zersetzung begriffene Proteinstoffe u. s. w. sollen ohne Einwirkung sein.

§. 344. Morindin. — Es ist der Farbstoff der Morinda citrifolia (Sooranjee) und von Anderson (Jahresber. 1847 und 1848, 748) untersucht. — Die Wurzelrinde wird wiederholt mit Weingeist ausgekocht und der Auszug heiss filtrirt; es scheidet sich beim Erkalten ein brauner flockiger Niederschlag ab, der aus den letzten Abkochungen der Rinde immer reineres Morindin enthält; dieses wird durch Umkrystallisiren aus Weingeist und mit Salzsäure angesäuertem Weingeist gereinigt. — Kleine, concentrisch gruppirte, gelbe, seideglänzende Nadeln, nicht in Aether, wenig in kaltem Wasser und Weingeist, leichter in kochendem Wasser und Weingeist löslich; Alkalien lösen sie mit orangerother Farbe, concentrirte Schwefelsäure mit Purpurfarbe. Die Morindinlösung giebt mit basisch essigsaurem Blei einen carmoisinrothen, mit den alkalischen Erden rothe und auf Zusatz von Ammoniak mit Eisenchlorid einen braunen Niederschlag. — Das Morindin schmilzt beim Erhitzen in verschlossenen Gefässen, kommt in's Kochen, liefert ein rothes Sublimat und hinterlässt Kohle.

Der in rothen Nadeln sublimirende Körper ist Morindon, das sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, mit violetter Farbe in Alkalien und concentrirter Schwefelsäure löst und in ammoniakalischer Lösung mit Barytwasser einen kobaltblauen, mit Alaun einen rothen Niederschlag giebt.

Nach Rochleder ist die Ruberythrinsäure mit dem Morindin und das Alizarin mit dem Morindon identisch (Jahresber. 1851, 548). Für das Morindin fand Anderson die Zusammensetzung $C = 55,4$, $H = 5,1$, welche ziemlich zur Formel der Ruberythrinsäure (siehe oben) passt. Das Morindon ist aber nach Anderson $C = 65,8$, $H = 4,1$ zusammengesetzt, während Alizarin $C = 68,9$, $H = 3,4$ verlangt.

§. 345. Indican, $C_{26}H_{31}NO_{17}$ (?). — Aus verschiedenen Pflanzen — Indigofera tinctoria, I. argentea, I. disperma, Nerium tinctorium, Polygonum tinctorium, Isatis tinctoria — wird ein als Farbematerial vielfach angewandter Stoff, der Indigo, dargestellt. Es herrschten über ihn verschiedene Ansichten: er solle fertig gebildet in den Pflanzen vorkommen; er sei in den Pflanzen als sogenannter reducirter Indigo, als Indigweiss enthalten; er bilde sich bei den zu seiner Gewinnung stattfindenden Operationen durch eine Art Gährung. Nach Schunck (Jahresber. 1855, 659; 1858, 464) bildet er sich dagegen durch Spaltung aus einer den Glucosiden nahe stehenden Verbindung, dem Indican, welches unter Wasseraufnahme in Indigblau und Indiglucin zerfallen soll:

$$\underset{\text{Indican.}}{C_{26}H_{31}NO_{17}} + 2H_2O = \underset{\text{Indigblau.}}{C_8H_5NO} + \underset{\text{Indiglucin.}}{3C_6H_{10}O_6}.$$

Zur Darstellung des Indicans zieht man getrocknete und gepulverte Waidblätter (Isatis tinctoria) mit kaltem Alkohol aus, verdunstet den dunkelgrünen Auszug nach Zusatz von wenig Wasser bei gewöhnlicher Temperatur in einem raschen Luftstrom, filtrirt nach einigen Stunden die hellbraun gewordene Flüssigkeit von einem ausgeschiedenen fetten, grünen Farbstoff, schüttelt sie mit frisch gefälltem Kupferoxyd; befreit das Filtrat mit Schwefelwasserstoff vom Kupfer und verdampft die nun gelb gewordene Flüssigkeit wieder bei gewöhnlicher Temperatur in einem Luftstrom. Der zurückbleibende braune Syrup wird mit kaltem Alkohol behandelt, die alkoholische Lösung mit dem doppelten Volum Aether vermischt und nach dem Klären filtrirt und wieder bei gewöhnlicher Temperatur verdampft. — Das Indican bleibt als hellbrauner Syrup, schmeckt schwach bitter und ekelerregend, reagirt sauer, bläht sich beim Erhitzen auf und liefert ein öliges Destillat und entwickelt mit Kali gekocht Ammoniak. Die alkoholische Lösung giebt auf Zusatz von wenig alkoholischer Bleizuckerlösung einen schmutzig gelben, das Filtrat auf Zusatz von mehr Bleizucker einen rein schwefelgelben Niederschlag (A) und die davon filtrirte Flüssigkeit endlich auf Zusatz von Ammoniak noch einen Niederschlag (B). (Diese Niederschläge enthalten wechselnde Mengen Blei und die organische Substanz entspricht in A der Formel $C_{26}H_{31}NO_{17}$, in B der Formel $C_{26}H_{33}NO_{18}$.)

Bei Zersetzung des Indicans mit Säuren treten verschiedene Producte auf, welche theilweise bekannt sind, theilweise einer genaueren Untersuchung bedürfen. Schunck giebt an: Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Indiglucin, Indigblau, Indirubin, Indifulvin, Indifuscin, Indiretin.

Indigblau wird später beschrieben werden.

Das Indirubin ist isomer mit Indigblau, krystallisirt in roth durchscheinenden Nadeln, löst sich in Alkohol mit purpurrother Farbe, scheint unzersetzt zu sublimiren und giebt mit Natronlauge und reducirenden Substanzen eine farblose Lösung, aus der sich an der Luft das Indirubin wieder abscheidet.

Indiglucin, $C_6H_{10}O_6$. — Indican wird mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, das Filtrat mit kohlensaurem Blei, dann mit Schwefelwasserstoff behandelt und die filtrirte Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur im raschen Luftstrom eingedampft; der Rückstand wird in Alkohol gelöst, die Lösung mit dem doppelten Volum Aether vermischt und der sich abscheidende Syrup nach der Lösung in Wasser mit Bleizucker vermischt und die von der Trübung abfiltrirte Flüssigkeit mit Ammoniak versetzt. Der Niederschlag ist eine Verbindung des Bleioxyds mit dem Indiglucin ($C_6H_9O_{11}, 4PbO$?), aus welchem mit Schwefelwasserstoff das Indiglucin abgeschieden wird. Beim Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure bleibt es als schwach süsslich schmeckender, farbloser oder gelblicher Syrup, der beim Erhitzen sich aufbläht und den Geruch nach verbranntem Zucker verbreitet, die Fehling'sche Kupferlösung reducirt und aus der Silberlösung auf Zusatz von Ammoniak metallisches Silber, aus Goldchlorid Gold abscheidet; die wässrige Lösung wird in Berührung mit Hefe sauer.

§. 346. Glycyrrhizin, $C_{24}H_{36}O_9$(?). — Es findet sich in der Süssholzwurzel und wurde von Pfaff, Robiquet, Berzelius (Pogg. Ann. 10, 243), Vogel (Ann. 48, 347), Lade (Ann. 59, 224) und Gorup-Besanez (Ann. 118, 236) untersucht. — Der wässrige Auszug der Wurzel wird aufgekocht, filtrirt, verdunstet, von der dabei sich abscheidenden stickstoffhaltigen Substanz getrennt und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt; der hellgelbe, flockige, nach einigen Stunden zähe, pechartige Niederschlag wird durch Waschen mit Wasser von Säure befreit, in Alkohol gelöst, die Lösung mit geringen Mengen Aether vermischt, von dem pechartigen Niederschlag befreit, wieder verdunstet und mit dem Rückstande diese Operation noch einmal wiederholt. — Das so gereinigte Glycyrrhizin ist ein amorphes, gelblichweisses Pulver, von bittersüssem Geschmack, schmilzt beim Erhitzen, verbrennt mit leuchtender Flamme, ist in kaltem Wasser schwierig, in heissem ziemlich leicht mit gelber Farbe löslich und beim Erkalten trübt sich die Lösung unter Abscheidung harziger Tröpfchen; löst sich leicht in kaltem Weingeist und erwärmtem Aether. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rothbrauner Farbe, die Alkalien mit rothgelber Farbe unter Entwickelung eines eigenthümlichen Geruchs. Salpetersäure wirkt schon in der Kälte, energischer in der Wärme unter Bildung von Oxalsäure und einer blassgelben krystallisirenden Nitrosäure darauf ein. Chromsaures Kalium und Schwefelsäure und ebenso Bleisuperoxyd verursachen heftige Reaction. Chlorbarium, Kupfervitriol, Eisenchlorid und Bleiessig bewirken Niederschläge, Chlorcalcium, Bleizucker, Silberlösung u. s. w. bringen dagegen keine Fällung in der wässrigen Lösung hervor. — Die Bleiverbindung, $C_{24}H_{36}O_9, Pb_2O, 4PbHO$ (?), ist ein gelblichweisser flockiger Niederschlag.

Bei Behandlung mit Salpetersäure oder einer kalt gehaltenen Mischung concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure entsteht ein hellgelbes, in Wasser und Alkohol lösliches Pulver, vielleicht $C_{24}H_{34}O_9$ zusammengesetzt.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerlegt sich das Glycyrrhizin in Zucker und Glycyrrhetin. Dieses ist ein braungelbes Harz, das durch Behandlung seiner weingeistigen Lösung mit Thierkohle entfärbt werden kann und dann ein fast weisses, amorphes Pulver bildet. Es schmeckt anfangs kaum, dann stark bitter, schmilzt beim Erhitzen, löst sich nicht in Wasser, leichter in Alkohol und Aether; Alkalien lösen es mit braunrother, concentrirte Schwefelsäure löst es mit amarantrother Farbe, die allmälig in Violett übergeht.

Gratiolin, $C_{20}H_{34}O_7$ (Walz, Centralbl. 1858, 689). — Es findet sich in Gratiola officinalis. — Der wässrige Auszug der Pflanze wird mit basisch essigsaurem Blei ausgefällt, das Filtrat vom Blei befreit und dann mit Tanninlösung gefällt; der ausgewaschene und getrocknete Niederschlag wird mit Alkohol ausgezogen, der Auszug durch Schütteln mit Bleioxydhydrat von der Gerbsäure befreit, mit Thierkohle entfärbt, verdunstet, der trockne Rückstand mit wasserfreiem Aether geschüttelt und das ungelöst Gebliebene mit kaltem Wasser ausgewaschen; es bleibt Gratiolin zurück, das man in Weingeist aufnimmt und durch Verdunsten der weingeistigen Lösung gewinnt. — Das Gratiolin kann aus

kochendem Wasser in Krystallen erhalten werden. Bei anhaltendem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt es sich in Zucker, eine harzige Substanz, Gratioleretin, $C_{12}H_{28}O_3$, und atlasglänzende Krystalle, Gratioletin, $C_{17}H_{28}O_3$, die in Wasser und Aether unlöslich, in Alkohol löslich sind.

Gratiosolin ($C_{23}H_{42}O_{25}$?). — Es ist in der Gratiola in grösserer Menge als das Gratiolin enthalten und scheidet sich beim Verdunsten der wässrigen Lösung, welche beim Auswaschen des rohen Gratiolin gewonnen ist (siehe oben) in Tropfen aus. Nach dem Trocknen ist es ein gelbes Pulver, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Säuren und Alkalien zerlegen es leicht in Zucker und Gratiosoletin ($C_{20}H_{34}O_{17}$?), welches letztere in Wasser löslich ist und durch Gerbsäure gefällt wird. Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird das Gratiosoletin weiter zerlegt in Zucker und ein harziges Product, das an Aether eine Substanz, Gratiosoleretin ($C_{17}H_{26}O_9$?) (zusammenballendes, nicht krystallinisches Pulver), abgiebt, während eine in Alkohol lösliche Substanz, Hydrogratiosoleretin ($C_{17}H_{28}O_{11}$?) (gelbes Pulver), zurückbleibt.

Convallarin ($C_{17}H_{31}O_{11}$?) (Walz, Jahresber. 1858, 318). — Die während oder nach der Blüthe gesammelten Maiblumen (ganze Pflanze mit Wurzel) werden getrocknet, mit Alkohol ausgezogen, der Auszug mit basisch essigsaurem Blei geschüttelt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt und verdunstet; es scheiden sich Krystalle des Convallarin ab, die kaum in Wasser, nicht in Aether, leicht in Alkohol löslich sind, deren wässrige Lösung kratzend schmeckt und stark schäumt und die beim Kochen mit verdünnten Säuren in Zucker und in in Aether lösliches Convallaretin ($C_{14}H_{26}O_3$?) zerfallen. — Die Mutterlauge, aus welcher das Convallarin abgeschieden ist, tritt an Wasser Convallamarin ($C_{23}H_{44}O_{12}$?) ab, das mit Gerbsäure gefällt wird. Aus der Gerbsäureverbindung abgeschieden ist es ein weisses, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether kaum lösliches, bitter schmeckendes Pulver, das sich mit verdünnten Säuren in Zucker und Convallamaretin ($C_{20}H_{36}O_8$?) (krystallinische Flittern) spaltet.

Bryonin ($C_{48}H_{80}O_{19}$?) und Bryonetin (krystallisirbar) sind (nach Walz, Centralbl. 1859, 8) in der Wurzel von Bryonia alba enthalten; das Bryonin soll sich beim Kochen mit Säuren zerlegen in Zucker, Bryonetin ($C_{21}H_{35}O_7$?) und Hydrobryotin ($C_{21}H_{37}O_8$?).

Globularin, $C_{30}H_{44}O_{14}$ (?) (Walz, Centralbl. 1861, 6). — Es kommt in den Blättern von Globularia Alypum vor und soll sich zerlegen können in Globularetin, Paraglobularetin und Wasser:

$$C_{30}H_{44}O_{14} = \underset{\text{Zucker.}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Globularetin.}}{C_{12}H_{14}O_3} + \underset{\text{Paraglobularetin.}}{C_{12}H_{16}O_4} + H_2O.$$

Paridin, $C_{32}H_{56}O_{14}$ (?) (Walz, Centralbl. 1861, 6). — Es findet sich in Paris quadrifolia, ist krystallisirbar und soll sich in alkoholischer Lösung mit Salzsäure zerlegen nach der Gleichung:

$$C_{32}H_{56}O_{14} + H_2O = \underset{\text{Paridol.}}{C_{26}H_{46}O_9} + \underset{\text{Zucker.}}{C_6H_{12}O_6}.$$

Paristyphnin, $C_{38}H_{64}O_{18}$ (?) (Walz l. c.). — Findet sich ebenfalls in Paris quadrifolia und soll sich mit Schwefelsäure in Paridin und Zucker spalten:

$$C_{38}H_{64}O_{18} + 2H_2O = \underset{\text{Paridin.}}{C_{32}H_{56}O_{14}} + \underset{\text{Zucker.}}{C_6H_{12}O_6}.$$

Colocynthin. — In den Coloquinten (Cucumis Colocynthis) kommt dieser Stoff zugleich mit mehreren anderen vor; nach Walz (Jahresber. 1858, 531) soll das Colocynthin ($C_{28}H_{42}O_{23}$?) beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Zucker und einen in Wasser unlöslichen, in Aether löslichen Körper, Colocynthein ($C_{22}H_{32}O_{13}$?) zerfallen. — In den Coloquinten soll auch noch ein in weissen Nadeln krystallisirender Stoff Colocynthitin vorkommen.

Prophetinharz ($Є_{23}H_{36}\Theta_7$?) (Walz, Jahresber. 1859, 566). — Soll in Cucumis Prophetarum vorkommen, und sich beim Kochen mit Salzsäure in Zucker und Prophetein ($Є_{20}H_{30}\Theta_4$?) zerlegen.

Gerbsäuren.

§. 347. Wir lassen diese Stoffe unmittelbar auf die Glucoside folgen, weil von dem bestuntersuchten mit grosser Wahrscheinlichkeit anzunehmen ist, dass er diesen Verbindungen angehört, was man von einigen der übrigen ebenfalls vermuthen kann, während von anderen bewiesen ist, dass sie keine Glucoside sind.

Man nennt Gerbstoffe oder Gerbsäuren im Pflanzenreich weit verbreitete Verbindungen, welche sauer reagiren, adstringirend schmecken, mit Eisenchlorid grüne oder blauschwarze Färbungen geben, Leim und die Proteinverbindungen fällen und mit thierischen Häuten Leder bilden.

Bei der trocknen Destillation liefern die Gerbsäuren zwei Verbindungen, Brenzcatechin, $Є_6H_6\Theta_2$, und Pyrogallussäure, $Є_6H_6\Theta_3$. Nach Eissfeldt (Ann. 92, 109) und Uloth (Ann. 111, 215) tritt ersteres bei der Destillation der eisengrünenden, letztere bei der Destillation der eisenbläuenden Gerbsäuren auf. — Brenzcatechin wurde erhalten aus dem Extract der Wurzel von Krameria triandra, Tormentilla erecta, Polygonum bistorta, des Krautes von Vaccinium Myrtillus (Heidelbeerpflanze), Pyrola umbellata, Calluna vulgaris, Ledum palustre; ferner aus der Catechusäure, dem Kino, der Moringerbsäure, dem Ammoniakgummi und dem Peucedanin. Mehrere Pflanzen — Tormentill- und Bistortawurzel — enthalten neben dem eisengrünenden auch eisenbläuenden Gerbstoff, der durch partielles Fällen mit essigsaurem Blei zuerst niedergeschlagen wird; bei der Verdunstung der durch trockne Destillation aus dem Extracte dieser Pflanzen gewonnenen Flüssigkeiten, welche neben Brenzcatechin Pyrogallussäure enthalten müssen, zerlegt sich letztere vollständig, während das Brenzcatechin nicht verändert wird.

Für technische Zwecke ist es häufig wünschenswerth den Gehalt gewisser Flüssigkeiten an Gerbsäure kennen zu lernen. Von verschiedenen hierfür vorgeschlagenen Methoden sollen nur zwei beschrieben werden.

Hammer (Centralbl. 1860, 989) leitet den Gehalt an Gerbsäure aus dem specifischen Gewicht der Lösungen ab. Das specifische Gewicht der Gerbsäurelösungen (Galläpfelgerbsäure?) bei 15° ist:

Procente reiner Gerbsäure.	Spec. Gew. bei 15°.
1	1,0040
2	1,0080
3	1,0120
4	1,0160
5	1,0201
6	1,0242
7	1,0283
8	1,0325
9	1,0367
10	1,0409

Enthält die zu untersuchende Lösung noch fremde Substanzen, so bestimmt man zuerst das specifische Gewicht der Lösung, entfernt dann durch Schütteln mit thierischer Haut die Gerbsäure und bestimmt das specifische Gewicht der colir-

ten Lösung wieder; zur Differenz der das specifische Gewicht bezeichnenden Zahlen wird 1 addirt und der dieser Zahl entsprechende Procentgehalt an Gerbsäure in der Tabelle aufgesucht. — Die Haut zur Fällung wird folgendermassen bereitet: Ein zum Gerben vorbereitetes Stück (Blösse) wird vollständig mit Wasser ausgewaschen, auf einem Brette ausgespannt, in gelinder Wärme getrocknet und mit einer groben Feile in Pulver verwandelt. Von diesem gebraucht man 4 Gewichtsth. um 1 Gewichtsth. Gerbsäure zu fällen; es wird dazu vorher in Wasser eingeweicht, in einem leinenen Tuche ausgepresst und dann mit der Gerbsäurelösung geschüttelt.

Müller (Centralbl. 1859, 42) setzt zu der Flüssigkeit, in welcher der Gerbstoff bestimmt werden soll, so lange eine mit Alaun vermischte Leimlösung, bis eine Probe der über dem Niederschlage stehenden klaren Flüssigkeit (in einem Uhrgläschen auf schwarzer Unterlage befindlich) weder mit dieser Leimlösung, noch mit einer Gerbsäurelösung einen Niederschlag giebt. — Die Leimlösung wird durch Auflösen von 1 Th. Tischlerleim in 32 Th. Wasser in der Wärme und Zusatz von $^1/_4$ Th. Alaun bereitet und in verschlossenen Gefässen aufbewahrt. Der Alaunzusatz bewirkt die schnelle Klärung der Flüssigkeit, was ohne denselben nicht der Fall ist. Von dieser Leimlösung sind 31 Gewichtsth. erforderlich um 1 Gewichtsth. Gerbstoff zu fällen. (Eine Bestimmung des Gerbstoffs nur mit Leimlösung wurde schon früher von Fehling angegeben, Jahresber. 1853, 683.)

§. 348. Galläpfelgerbsäure, Tannin, $C_{27}H_{22}O_{17}$. — Die erste genauere Untersuchung dieser Verbindung wurde von Berzelius (Pogg. Ann. 10, 257) ausgeführt; später haben bemerkenswerthe Arbeiten geliefert Pelouze (Ann. 10, 145), Robiquet (Journ. f. prakt. Chem. 11, 481), Strecker (Ann. 90, 328), der zuerst die Elementarzusammensetzung und Zerlegung in Zucker und Gallussäure ermittelte, Büchner (Ann. 53, 357), der mehrere Salze untersuchte.

Die Galläpfelgerbsäure findet sich in den Galläpfeln (Auswüchse der Zweige von Quercus infectoria, welche durch das Einlegen der Eier der Gallwespe hervorgebracht werden), in den chinesischen Galläpfeln und im Sumach (kleinere Zweige von Rhus coriaria). — In einem auf einer Flasche befestigten Deplacirungsapparat, dessen untere Oeffnung mit Baumwolle verstopft wird, übergiesst man Galläpfelpulver mit gewöhnlichem (weingeist- und wasserhaltigem) Aether. In der untergestellten Flasche sammeln sich zwei (oder drei) Schichten an, von welchen die unterste syrupdicke eine concentrirte Lösung der Gerbsäure in Wasser und Aether ist, die obere dünnflüssige aus Aether und wenig Gerbsäure besteht (die dritte mittlere Schicht ist ätherhaltiges Wasser mit wenig Gerbsäure). Die syrupdicke unterste Lösung wird zur Trockne verdunstet, der schwammige Rückstand wieder in Wasser gelöst und nochmals im Wasserbade verdunstet. Dieses zweite Auflösen in Wasser hat den Zweck eine flüchtige Substanz (Alkohol) vollständig zu entfernen, die von der Gerbsäure selbst bei 140° zurückgehalten wird; mehrere Chemiker sind der Ansicht, dass in der ätherischen Gerbsäurelösung ein Gerbsäureäther enthalten sei, der durch Zusatz von Wasser in Alkohol und Gerbsäure zerlegt werde. (Pelouze, Journ. f. prakt. Chem. 2, 301). — Nach Berzelius (Pogg. Ann. 10, 257) soll der warm bereitete wässrige Galläpfelauszug nach und nach mit verdünnter Schwefelsäure vermischt werden, bis der Niederschlag nicht mehr zusammenbackt, und die abgegossene Flüssigkeit dann vollständig mit Schwefelsäure ausgefällt werden. Den Niederschlag wäscht man auf einem Filter mit verdünnter Schwefelsäure, presst ihn zwischen Fliesspapier, löst ihn in reinem Wasser, digerirt mit kohlensaurem Blei und verdunstet das Filtrat im Vacuum über Schwefelsäure.

Die Gerbsäure ist ein weisses oder schwach gelblich gefärbtes, glänzendes, amorphes Pulver, das keinen Geruch besitzt, stark adstrin-

girend schmeckt und Lackmus stark röthet. In Wasser ist sie leicht, in Alkohol weniger löslich; in vollkommen wasserfreiem Aether bleibt sie unverändert am Boden liegen und löst sich nur in geringer Menge; auf Zusatz geringer Mengen Wasser fliesst sie aber sofort zu einer syrupartigen Flüssigkeit zusammen, über welcher eine dünne ätherische Lösung steht (Pelouze l. c. Bolley, Ann. 115, 63. — Nach Mohr [Ann. 61, 352] und Strecker [Ann. 90, 336] löst sie sich nicht unbedeutend in Aether, nach ersterem soll sie sogar mit wasserfreiem Aether eine syrupdicke Lösung bilden). In den fetten und flüchtigen Oelen ist sie unlöslich. Bittermandelöl löst sie reichlich und die Lösung oxydirt sich nur langsam an der Luft. — Aus der wässrigen Lösung wird die Gerbsäure durch Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure u. s. w. wieder gefällt; die Niederschläge enthalten die zur Fällung angewandten Säuren nicht in chemischer Verbindung (Strecker); auch Kochsalz, essigsaures Kalium und andere Salze der Alkalien (nicht Salpeter und Glaubersalz) fällen die Gerbsäure aus ihrer wässrigen Lösung.

Bei Abschluss der Luft hält sich eine wässrige Gerbsäurelösung unverändert; hat die Luft Zutritt, so wird Sauerstoff aufgenommen, ein gleiches Volum Kohlensäure abgegeben und es bildet sich ein Niederschlag von Gallussäure. Dieselbe Umsetzung erleidet die Gerbsäure in kürzerer Zeit, wenn sie mit Fermenten in Berührung ist, die sich in den Galläpfeln selbst befinden, daher die mit Wasser übergossenen Galläpfel nach längerem Stehen fast nur Gallussäure liefern. Bierhefe, Emulsin, Albumin u. s. w. bewirken diese Umsetzung ebenfalls (Laroque, Ann. 39, 97), ist sie aber schon in der Gerbsäurelösung beim Stehen an der Luft vor sich gegangen, so veranlassen sie die weinige Gährung des abgeschiedenen Zuckers. (Robiquet.)

Die Gerbsäure wird beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure in Zucker und Gallussäure zerlegt (Strecker):

$$\underset{}{\text{Є}_{27}\text{H}_{22}\Theta_{17}} + 4\,\text{H}_2\Theta = \underset{\text{Gallussäure.}}{3\,\text{Є}_7\text{H}_6\Theta_5} + \underset{\text{Zucker.}}{\text{Є}_6\text{H}_{12}\Theta_6}.$$

Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge tritt gleichfalls Gallussäure auf, der Zucker wird aber in schwarze humusartige Stoffe verwandelt. Eine Lösung der Gerbsäure in verdünnten Alkalien nimmt aus der Luft Sauerstoff auf und färbt sich intensiv roth, beim Kochen an der Luft entsteht Tannomelansäure (siehe unten).

Beim Erhitzen schmilzt die Gerbsäure und liefert zwischen 210° und 215° Kohlensäure, Pyrogallussäure und lässt einen bedeutenden schwarzen Rückstand von Gallhuminsäure.

Concentrirte Schwefelsäure löst die Gerbsäure mit bräunlicher Farbe, beim Erwärmen wird die Lösung schwarz und entwickelt schweflige Säure. Bei Behandlung mit Salpetersäure entsteht Oxalsäure. Chlor färbt die Gerbsäurelösung roth, dann gelb und entfärbt sie zuletzt unter vollständiger Zersetzung.

In Aceton löst sich die Gerbsäure unter Wärmeentwickelung und die Lösung liefert beim Verdunsten erst eine Gallerte, dann ein der

Gerbsäure gleichendes Pulver. Wird zu der zum Sieden erhitzten Lösung Ammoniak getropft, bis der Geruch danach stark bemerkbar ist, so bilden sich zwei Schichten, von welchen die untere eine Verbindung von Gerbsäure, Aceton und Ammoniak enthält. Beim Durchkneten und Zerreiben mit absolutem Alkohol wird sie in ein festes Pulver verwandelt, das vor Feuchtigkeit der Luft geschützt bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet wird; sie ist eine fast weisse, in Wasser lösliche, in absolutem Alkohol unlösliche, luftbeständige Masse, die

$$\text{Є}_{21}H_{25}N\Theta_{13} = (2\,\underset{\text{Gerbsäure nach Knop}}{\text{Є}_9H_8\Theta_6} + \underset{\text{Aceton.}}{\text{Є}_3H_6\Theta} + NH_3)$$

zusammengesetzt sein soll (Knop, Centralbl. 1860, 280).

In Eisen(oxyd)lösungen bringt die Gerbsäure einen schwarzen, in Brechweinsteinlösung einen weissen Niederschlag hervor. Sie fällt Stärke, Albumin und Alkaloide, bringt in Leimlösung einen Niederschlag hervor, der, wenn letztere in Ueberschuss bleibt, beim Erwärmen wieder verschwindet, dagegen bei überschüssiger Gerbsäurelösung sich in der Wärme in elastischen Häuten abscheidet. Wird eine thierische Haut in eine Gerbsäurelösung gehängt, so ist die Gerbsäure nach einiger Zeit vollkommen darauf gefällt, während etwa vorhandene Gallussäure sich dann in der Lösung nachweisen lässt.

Die Gerbsäure ist dreibasisch, durch Erhitzen mit überschüssigem Bleioxyd auf 120° treten 3 At. H als Wasser aus (Strecker); sie zerlegt die kohlensauren Salze unter Aufbrausen. Die feuchten Salze oder ihre Lösungen verändern sich rasch an der Luft, vorzüglich wenn die Basis im Ueberschuss ist. — Die Salze der Gerbsäure sind hinsichtlich ihrer Zusammensetzung nur unvollständig untersucht. Die Alkalisalze erhielt Büchner (l. c.) als weisse Niederschläge beim Vermischen weingeistiger Lösungen der Alkalien mit überschüssiger weingeistiger Gerbsäurelösung: Das Kaliumsalz scheint $\text{Є}_{27}H_{20}K_2\Theta_{17}$ (bei 100° getrocknet) zusammengesetzt zu sein. Das Ammoniumsalz, $\text{Є}_{27}H_{21}(NH_4)\Theta_{17}$(?), fällt als weisser Niederschlag, wenn kohlensaures Ammonium in kleinen Mengen in eine Gerbsäurelösung getragen wird. — Chlorbarium und Chlorcalcium fällen aus den Lösungen der gerbsauren Alkalien gerbsaures Barium und Calcium als weisse Niederschläge.

Ueberschüssiges Kalkhydrat fällt die Gerbsäure fast vollständig aus ihrer Lösung. — Beim Vermischen concentrirter Lösungen von Eisenvitriol und Gerbsäure entsteht ein gelatinöser, weisser, an der Luft schwarz werdender Niederschlag. Gerbsaures Eisen(oxyd), $\text{Є}_{27}H_{19}(\overset{\prime\prime\prime}{fe_2})\Theta_{17}$, ist ein schwarzer Niederschlag, den Eisenoxydlösungen auch in stark verdünnter Gerbsäure hervorbringen; der Niederschlag entfärbt sich unter Kohlensäureentwickelung beim Kochen mit einer Gerbsäurelösung, indem das Oxydsalz in Oxydulsalz verwandelt wird. — Der Niederschlag, welchen Gerbsäure in einer Brechweinsteinlösung hervorbringt, ist weiss und gelatinös und scheint $\text{Є}_{27}H_{19}\overset{\prime\prime\prime}{Sb}\Theta_{17}$ zusammengesetzt. — Gerbsaures Blei. Essigsaures Blei fällt aus überschüssiger Gerbsäurelösung $2(\text{Є}_{27}H_{19}Pb_3\Theta_{17}) + 3H_2\Theta$; bei 120° entweicht das Krystallwasser, bei 150° tritt Zersetzung ein. Ueberschüssiges essigsaures Blei mit einer heissen verdünnten Gerbsäurelösung vermischt, giebt einen gelben pulverigen Niederschlag, wahrscheinlich $2(\text{Є}_{27}H_{19}Pb_3\Theta_{17}, 3Pb_2\Theta) + 3H_2\Theta$, der bei 120° das Krystallwasser verliert. Wird in gelinder Wärme eine Gerbsäurelösung mit über-

schüssigem Bleizucker gefällt und der Niederschlag mit kochendem Wasser gewaschen, so hat er die Zusammensetzung $C_{27}H_{19}Pb_3O_{17}, 3PbHO$, bei 120° entweicht das Hydratwasser des Bleioxydhydrats. Diese Bleiniederschläge lassen sich nur langsam auswaschen, absorbiren an der Luft Sauerstoff und färben sich und werden bei 150° zersetzt (Strecker). — Gerbsaures Silber ist ein rothbrauner Niederschlag, der auf tropfenweisen Zusatz von Silberlösung zur Gerbsäurelösung entsteht. Gerbsäure zur Silberlösung gefügt erzeugt einen schwarzen, metallisches Silber enthaltenden Niederschlag.

Ueber die Zusammensetzung und Constitution der Gerbsäure herschen verschiedene Ansichten. Wir nehmen hier die von Strecker (Ann. 81, 248; 90, 328) aufgestellte als die wahrscheinlichste und mit den das meiste Vertrauen einflössenden Untersuchungen am besten übereinstimmende an, nach welcher die Gerbsäure eine dreibasische Säure von der Zusammensetzung $C_{27}H_{22}O_{17}$ ist und sich bei Behandlung mit Säuren in Gallussäure und Zucker zerlegt nach der Gleichung:

$$C_{27}H_{22}O_{17} + 4H_2O = \underset{\text{Gallussäure.}}{3C_7H_6O_5} + \underset{\text{Zucker.}}{C_6H_{12}O_6}.$$

Zur Analyse reinigte Strecker die Gerbsäure durch Schütteln der ätherischen Lösung mit Wasser, Vermischen der untersten syrupdicken Schicht mit Wasser, Erwärmen im Wasserbade, Verdunsten im Vacuum über Schwefelsäure und Trocknen des Rückstandes bei 120° bis 130° im Luftbade. Bei mehrmaliger gleicher Behandlung der Gerbsäure hatte sich ihre Zusammensetzung nicht geändert.

	Die Formel $C_{27}H_{22}O_{17}$ verlangt:	Gefunden wurde im Mittel in zehn gut übereinstimmenden Analysen:
C =	52,4	52,3
H =	3,6	3,7
O =	44,0	44,0
	100,0	100,0

Eine Lösung der Gerbsäure wurde mit dem fünf- bis sechsfachen Gewicht Bleioxyd im Wasserbade verdampft und der Rückstand bei 120° bis 130° getrocknet; es waren 3 At. H (4,1 und 4,4 Proc., die Rechnung verlangt 4,4 Proc.) von $C_{27}H_{22}O_{17}$ als Wasser ausgetreten, mithin ist die Gerbsäure dreibasisch.

Durch mehrstündiges Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, Sättigen mit kohlensaurem Blei und Fällen des heissen Filtrats mit Bleizucker entsteht eine Lösung, die von Eisenchlorid nicht mehr gefärbt wird und nach der Entfernung des Bleies mit Schwefelwasserstoff beim Verdunsten im Vacuum Zucker hinterlässt. Nach Strecker (Lehrbuch der org. Chem. 1860, 515) besitzt dieser Zucker die Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6 + H_2O$, krystallisirt in feinen Nadeln, schmilzt bei raschem Erhitzen auf 100° und verliert das Krystallwasser und giebt bei längerem Erhitzen auf 100° noch mehr Wasser ab. Er verhält sich dem Traubenzucker sehr ähnlich, unterscheidet sich aber wesentlich von diesem dadurch, dass er optisch unwirksam ist. Buignet (Ann. de Chim. et de Phys. 1861, 61, 287) zersetzte die Gerbsäure auf gleiche Weise und erhielt einen Zucker, der nach dem Verhalten gegen Hefe, Fehling'sche Kupferlösung und das polarisirte Licht vollkommen mit dem Traubenzucker übereinstimmte. — Nach der oben gegebenen Zersetzungsgleichung sollen sich aus der Gerbsäure 82 Proc. Gallussäure und 29,1 Proc. Zucker bilden; Buignet erhielt 70 Proc. Gallussäure und Strecker 15 bis 22 Proc. Zucker.

Von den verschiedenen Ansichten, welche über die Constitution der Gerbsäure herschen und die vorzüglich ihr Verhältniss zur Gallussäure im Auge haben, will ich noch einige erwähnen.

Pelouze (Ann. 10, 154) schloss aus seinen Versuchen, dass aus der Gerbsäure durch Aufnahme von Sauerstoff und Abgabe von Kohlensäure die Gallussäure entstehe. Wetherill (Journ. f. prakt. Chem. 42, 247) hält die Gerbsäure für isomerisch mit der bei 100° getrockneten Gallussäure. Mulder (Scheik, Onderzoek. 4de Deel. 639) hält beide Säuren nur im Wassergehalt von einander abweichend und auch Robiquet (Jahresber. 1854, 430) behauptet, die Umwandlung der Gerbsäure in Gallussäure beruhe auf Umlagerung der Atome unter Aufnahme von Wasser, die Gerbsäure sei keineswegs eine sogenannte gepaarte Verbindung des Zuckers, Gummis oder ähnlicher Stoffe. Liebig vermuthete dagegen schon 1843 (Handbuch der Chemie 854), dass Gerbsäure aus Gallussäure und einer Verbindung, die gleiche Aequivalente Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalte, bestehe. — Versuche, zur Widerlegung der Strecker'schen Anschauung, sind namentlich von W. Knop und von Rochleder und Kawalier ausgeführt.

Knop untersuchte die Zersetzung der Gerbsäure mit schwefligsauren Alkalien und gelangte zu dem Schluss, dass sie dabei in Gallussäure und eine nicht krystallisirbare braune Verbindung $C_n H_{2n} O_n$, also eine Verbindung von der procentischen Zusammensetzung des Zuckers zerfalle. — Die ersten Versuche (Centralbl. 1852, 417; 1854, 855) wurden mit schwefligsaurem Ammonium ausgeführt, lieferten aber für den vorliegenden Zweck — die Bildung der Gallussäure aus der Gerbsäure zu erklären — wenig brauchbare Resultate. Etwas günstiger gestalteten sich dieselben bei Anwendung des schwefligsauren Natriums (Centralbl. 1857, 370): 80 Gr. Gerbsäure werden mit 60 Gr. schwefligsaurem Natrium ($S Na_2 O_3 + 10 H_2 O$) bis zum dicken, zähe Blasen werfenden Rückstand eingekocht und noch siedend mit einer siedenden Lösung von 40 Gr. Oxalsäure in Weingeist (80 Proc.) vermischt und einige Zeit gekocht; nach zwölfstündigem Stehen in der Kälte wird die Lösung — Gallussäure, Gallussäureäther und eine syrupförmige Masse enthaltend — von dem körnigen, oxalsauren Natrium abgegossen, dieses noch einige Mal mit Alkohol nachgewaschen, die Lösung im Wasserbade zum Syrup verdunstet, mit $\frac{1}{4}$ ihres Volums Alkohol und dann mit so viel Schwefeläther vermischt, dass etwa 1,5 Liter Flüssigkeit entstehen. Nach 6 bis 8 Stunden hat sich der Syrup am Boden abgelagert, während in der Lösung die Gallussäure enthalten ist, welche beim Verdunsten und sechs- bis achtstündigem Erhitzen im Wasserbade 60 Gr., also 75 Proc. Gallussäure liefert. — Die Angabe Knop's, dass die Gerbsäure bei Behandlung mit schwefligsauren Alkalien bis auf 5 bis 6 Proc. in Gallussäure übergehe, lässt sich aus seinen Versuchen nicht ableiten, wenn auch der syrupförmige Rückstand noch etwas Gallussäure enthalten sollte.

Dieser syrupförmige Rückstand lässt sich am leichtesten nach folgender Methode darstellen: 120 Gr. Gerbsäure werden mit 15 (?) Gr. $S Na_2 O_3 + 10 H_2 O$ eingekocht, bis die Masse in zähen Blasen aufschäumt; nach dem Erkalten entsteht eine feste Masse, die zerrieben, in gelinder Wärme getrocknet und in möglichst wenig kochendem Wasser gelöst wird, wobei ein Gemenge von grünem Fett und ellagsaurem Natrium zurückbleibt. Zur braunen Lösung wird 1 bis 1,5 Liter Alkohol gefügt, wodurch sie milchig wird und sich wieder unter Abscheidung eines rothbraunen Syrups klärt. Die darüberstehende klare Flüssigkeit giebt beim Stehen in Winterkälte Krystalle von schwefligsaurem und gallussaurem Natrium. — Der dunkelrothe Syrup enthält noch schwefligsaures Natrium, löst sich in Oxalsäure mit gelber Farbe und die Lösung bräunt sich beim Abdampfen und setzt carminrothe Ränder ab, färbt sich auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure prachtvoll carmoisin, auf Zusatz von Wasser dann kirschroth, braunroth und zuletzt gelb, löst sich in Wasser in jedem Verhältniss, leicht in gewöhnlichem, schwierig in absolutem Weingeist, nicht in Aether. Die rothe Färbung der Lösung in concentrirter Schwefelsäure bleibt auf Zusatz von Weingeist, beim Vermischen mit kohlensaurem Blei scheiden sich schwefelsaures und schwefligsaures Blei ab und die neutrale Flüssigkeit liefert beim Verdunsten den Farbstoff als braunschwarze, amorphe Masse. — Die Zusammensetzung dieses dunkelrothen Syrups, aus der Analyse einiger Verbindungen oder Gemenge mit Salzen von wechselnder Zusammensetzung abgeleitet, ist $C_n H_{2n} O_n$, die Reactionen des Zuckers zeigt er nicht.

Diese Versuche beweisen allerdings, dass kein Zucker bei Behandlung der Gerbsäure mit schwefligsauren Alkalien auftritt, aber keineswegs, dass die Gerbsäure kein Glucosid wäre: Die Atomgruppe, welche bei Behandlung der Gerbsäure mit Säuren (wobei noch die Elemente des Wassers aufgenommen werden) als Zucker auftritt, erscheint bei Behandlung mit schwefligsauren Alkalien in anderer Form; wir nennen aber gerade Glucoside die Verbindungen, welche mit Säuren behandelt unter Wasseraufnahme in Zucker und einen oder mehrere andere Stoffe zerfallen.

Rochleder und Kawalier untersuchten das Verhalten der Gerbsäure gegen Alkalien. In einer ersten Abhandlung (Journ. f. prakt. Chem. 73, 57) wird angegeben, dass beim Kochen des Gerbstoffs mit Aetzbaryt in einer Wasserstoffatmosphäre Gallussäure und ein dem Gummi ähnlicher, gelblicher, bitterlich und säuerlich schmeckender Körper von der Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11}$ gebildet werde. In einer zweiten Abhandlung (Journ. f. prakt. Chem. 74, 28. Centralbl. 1858, 579) wird nachgewiesen, dass dieser Körper identisch mit der Glucinsäure ist, die beim Kochen des Traubenzuckers mit Aetzbaryt in einer Wasserstoffatmosphäre mit gleichen Eigenschaften gewonnen wird. — Die Gerbsäure liefert nach diesen Chemikern beim Kochen mit Salzsäure in einer Kohlensäureatmosphäre neben Gallussäure stets Ellagsäure und Zucker; aus einer anscheinend reinen Säure wurden 0,73 Proc. Ellagsäure und 7,07 Proc. Zucker erhalten. Von der Ellagsäure liefernden Verbindung kann die Gerbsäure gereinigt werden: ihre Lösung wird mit wenig Bleizucker vermischt, die vom Niederschlage filtrirte Flüssigkeit mit Wasser versetzt und nach Abfiltriren des wiederum entstandenen Niederschlags mit Bleizucker in drei Portionen ausgefällt. Der mittlere Niederschlag wird mit Schwefelwasserstoff zerlegt, die vom Schwefelwasserstoff befreite Flüssigkeit mit Brechweinstein und etwas kohlensaurem Ammonium versetzt und der mit heissem Wasser gewaschene Niederschlag wieder mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die Flüssigkeit setzt beim Verdunsten im Vacuum zuerst eine braune Substanz ab und das Filtrat liefert beim Eintrocknen eine farblose Gerbsäure, die mit Salzsäure behandelt keine Ellagsäure mehr giebt.

§. 349. Gallussäure, $C_7H_6O_5 + H_2O$. — Sie wurde schon von Scheele aus dem geschimmelten Galläpfelextract gewonnen, später häufig mit der durch Sublimation aus den Galläpfeln oder dem Galläpfelextract dargestellten Pyrogallussäure verwechselt (z. B. Berzelius 1815. Ann. de Chim. 94, 303), welche beiden Säuren zuerst von Braconnot (1818. Ann. de Chim. et de Phys. 9, 181) unterschieden wurden. — Sie findet sich in vielen Pflanzen schon fertig gebildet: in den Galläpfeln in geringer Menge (0,03 Proc.), in den Mangokörnern (7 Proc.), im Divi-Divi (Früchte von Caesalpinia coriaria), im Sumach, in den Blättern von Arctostaphylos uva ursi u. s. w.; häufig kommt sie in Begleitung einer von der Galläpfelgerbsäure verschiedenen Gerbsäure vor. Ueber ihre Bildung aus der Galläpfelgerbsäure vergleiche diese.

Sehr interessant ist die von Lautemann (Ann. 118, 124) beobachtete Umwandlung der Dijodsalicylsäure in Gallussäure beim Erhitzen mit kohlensaurem Kalium:

$$\underset{\text{Dijodsalicylsäure.}}{C_7H_4J_2O_3} + 2H_2O = C_7H_6O_5 + 2HJ.$$

Es geht daraus hervor, dass die Gallussäure zur Salicylsäure in gleicher Beziehung, wie die Weinsäure zur Bernsteinsäure steht *).

*) Die Weinsäure verwandelt sich beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure in zugeschmolzenen Röhren in Bernsteinsäure (Schmitt, Ann. 114, 110).

Gepulverte und befeuchtete Galläpfel lässt man mehrere Monate an einem 20° bis 25° warmen Orte stehen, entfernt die braune Flüssigkeit durch Abpressen und kocht den Rückstand mit Wasser aus. Die heiss filtrirte Lösung setzt beim Erkalten Krystalle von Gallussäure ab, die durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt werden. — Statt die Umsetzung durch das in den Galläpfeln vorkommende Ferment zu bewirken, kann die Gerbsäure in kürzerer Zeit durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt werden; die beim Erkalten herauskrystallisirende Gallussäure wird wie angegeben gereinigt, oder aus der wässrigen Lösung mit Bleizucker gefällt und der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zerlegt. — Wässriger, zur Syrupsdicke eingedampfter Galläpfelauszug wird in kochende Natronlauge von 1,4 spec. Gew. eingetragen, so lange noch schäumende Reaction stattfindet, nach dem Erkalten mit Salzsäure übersättigt, der Krystallbrei mit kaltem Wasser ausgewaschen, in Weingeist gelöst und die beim Verdunsten der weingeistigen Lösung anschiessende, nur wenig gefärbte Gallussäure aus heissem Wasser umkrystallisirt (Büchner, Ann. 53, 182). — Soll die Gallussäure aus einer Pflanze dargestellt werden, die zugleich Gerbsäure enthält, so wird letztere aus dem wässrigen Auszug mit Leimlösung gefällt und das zur Trockne gebrachte Filtrat mit heissem Weingeist ausgezogen, der beim Verdunsten die Gallussäure absetzt.

Die Gallussäure krystallisirt in langen seideglänzenden Nadeln, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten, oder in cholesterinartigen flimmernden Blättchen, die wasserfrei sind und sich erst bei mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser in wasserhaltige Nadeln verwandeln. — Man erhält diese Krystalle beim Eindampfen der Gerbsäure mit schwefligsaurem Natrium, Auskochen des Rückstandes mit Weingeist, Zusatz von Oxalsäure und Verdunsten der alkoholischen Lösung (siehe oben S. 642. Knop, Centralbl. 1857, 372). — Sie ist ohne Geruch, schmeckt schwach sauer und adstringirend, löst sich in 100 Th. kaltem und 3 Th. kochendem Wasser, sehr leicht in Weingeist, schwieriger in Aether. Sie verliert bei 100° das Krystallwasser, zerlegt sich bei 210° bis 215° in Kohlensäure und Pyrogallussäure:

$$C_7H_6O_5 = CO_2 + \underset{\text{Pyrogallussäure.}}{C_6H_6O_3};$$

und bei raschem Erhitzen auf 240° bis 250° in Wasser, Kohlensäure und nicht flüchtige Gallhuminsäure, ohne dass zugleich Pyrogallussäure gebildet wird (Pelouze, Ann. 10, 154). Nach Robiquet (Journ. f. prakt. Chem. 11, 489) treten bei mehrstündigem Erhitzen der Gallussäure auf 210° nur Spuren von Pyrogallussäure und Kohlensäure auf und der Rückstand ist eine grüne Masse, die aus der Lösung in heissem Wasser eine schöne Krystallisation von Gallussäure liefert. Bei 225° bis 230° geräth die Gallussäure in's Kochen und es bleibt ein in wenig kaltem Wasser löslicher schwarzer Rückstand, dessen Lösung adstringirend schmeckt und die Leimlösung, aber nicht die Alkaloide fällt. — Die Gallussäurelösung hält sich bei Abschluss der Luft unverändert, scheidet aber bei Luftzutritt unter Kohlensäureentwickelung einen schwarzen Körper ab. Sie fällt nicht die Lösungen der Alkaloide und des Leims, den letzteren jedoch nach dem Vermischen mit Gummi. In Eisen(oxyd)lösungen bringt sie einen blauen Niederschlag hervor, der sich in der Kälte langsam löst, wobei die Farbe verschwindet; beim Kochen mit Wasser tritt dieselbe Zersetzung sogleich unter Kohlensäureentwickelung ein, das Eisenoxyd wird dabei zu Oxydul reducirt und die

Gallussäure scheint in Gallhuminsäure verwandelt zu sein. Brechweinsteinlösung fällt sie weiss; aus Gold- und Silberlösung scheidet sie die regulinischen Metalle ab.

Die Lösungen der Gallussäure in Alkalien färben sich an der Luft unter Sauerstoffabsorption rasch dunkler und beim Kochen mit concentrirter Kalilauge wird sie in eine schwarze Masse (Tannomelansäure) verwandelt. — Beim Erhitzen mit concentrirter Chlorcalciumlösung auf 120° entwickelt sich Kohlensäure und ein gelbes, sauer reagirendes Krystallpulver wird abgesetzt, das auf Papier nach einiger Zeit schwarze Flecken hervorbringt (Robiquet, Ann. 19, 209). — Die mit zweifach kohlensaurem Calcium vermischte Gallussäurelösung färbt sich an der Luft blau und setzt einen grünblauen Niederschlag ab; kocht man die Lösung, ohne sie vorher der Luft ausgesetzt zu haben, so fällt kohlensaures Calcium und die farblose Flüssigkeit bläut sich beim Erkalten, welche Farbe auf Zusatz von Säuren roth, auf Zusatz von Kalk dann wieder blau wird; Alkohol fällt aus der blauen Lösung blaue Flocken.

Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure verwandelt sich die Gallussäure in Rufigallussäure:

$$Є_7H_6Θ_5 = \underset{\text{Rufigallussäure.}}{Є_7H_4Θ_4} + H_2Θ.$$

Von Salpetersäure wird sie in Oxalsäure übergeführt. Chlor färbt die wässrige Lösung gelb oder braun und zerstört die Säure dann vollständig.

Die Gallussäure ist dreibasisch. Die trocknen Salze und ihre sauren Lösungen verändern sich nicht an der Luft, bei Ueberschuss an Alkalien tritt Sauerstoffabsorption und schwarze Färbung ein. Die Salze sind vorzüglich von Büchner (Ann. 53, 175 und 349) untersucht. — Gallussaures Ammonium, $Є_7H_5(NH_4)Θ_5 + H_2Θ$. Es scheidet sich beim Einleiten von trocknem Ammoniakgas in eine Lösung der Gallussäure in absolutem Alkohol ab und krystallisirt aus heissem Wasser in feinen, schwach bräunlich gefärbten Nadeln. Dasselbe Salz scheint sich beim Vermischen einer heissen Gallussäurelösung mit Ammoniak und schwefligsaurem Ammonium beim Erkalten abzusetzen. — Gallussaures Kalium, $2Є_7H_5KΘ_5, Є_7H_6Θ_5 + H_2Θ$. Weingeistige Kalilösung wird in eine alkoholische Gallussäurelösung getropft, bis die an der Oberfläche erscheinenden grünen Streifen beim Umschütteln nicht mehr verschwinden, und der flockige Niederschlag aus der Lösung in wenig Wasser mit absolutem Alkohol gefällt. Das Salz besteht aus kleinen braunen Nadeln. — Das Natriumsalz, $Є_7H_5NaΘ_5 + 3H_2Θ$, wird auf gleiche Weise erhalten und krystallisirt in Nadeln. — Das Bariumsalz, $2(Є_7H_5BaΘ_5) + 3H_2Θ$, Strontiumsalz, $Є_7H_5SrΘ_5 + 2H_2Θ$, und Calciumsalz, $2(Є_7H_5CaΘ_5) + 3H_2Θ$, krystallisiren in Nadeln oder Krusten und werden durch Kochen der kohlensauren alkalischen Erden mit Gallussäurelösung erhalten. — Gallussaures Blei, $2(Є_7H_4Pb_2Θ_5) + H_2Θ$, wird als weisser, krystallinisch werdender Niederschlag von Bleizucker aus einer heissen, im Ueberschuss gehaltenen Gerbsäurelösung gefällt. Tropft man umgekehrt verdünnte Gallussäurelösung in überschüssige heisse Bleizuckerlösung, so bildet sich ein gelber, krystallinisch werdender Niederschlag, $2(Є_7H_3Pb_3Θ_5), Pb_2Θ$.

Verbindungen der Gallussäure, in welchen Wasserstoff durch Säureradicale substituirt ist, bilden sich beim Erwärmen der Gallussäure mit Säurechlorüren (Nachbaur, Centralbl. 1857, 740).

Man erwärmt beide Substanzen in einem Kolben, der an der Spitze eines Kühlapparats befestigt ist, im Wasserbade, entfernt nach beendigter Salzsäureentwickelung durch gelindes Erwärmen das überschüssige Chlorür und krystallisirt das Product aus Wasser oder Weingeist um.

Tetracetylgallussäure, $2[C_7H_2(C_2H_3O)_4O_5] + H_2O$. — Aus heissem Wasser krystallisirt es beim Erkalten in glänzenden, farblosen, zerreiblichen Nadeln, die sich leicht in Alkohol und Aether, schwierig in heissem, kaum in kaltem Wasser lösen, an der Luft verwittern, bei etwa 170° schmelzen und Essigsäure liefern und bei trockner Destillation keine substituirte Pyrogallussäure geben. Die wässrige Lösung reagirt sauer, giebt mit Eisenchlorid einen lederfarbenen, nach Zusatz von Ammoniak schwarzen Niederschlag, wird von Bleizucker weiss gefällt und färbt sich nach dem Vermischen mit Alkalien an der Luft roth. Beim Versuch die Salze mit starken Basen darzustellen tritt Zersetzung in Essigsäure und Gallussäure ein. — Mit Harnstoff bildet die Tetracetylgallussäure eine Verbindung, $C_{15}H_{14}O_9, CH_4N_2O$, die in nadelförmigen, farblosen Krystallen anschiesst (vergl. S. 357). — Triacetylgallussäure, $C_7H_3(C_2H_3O)_3O_5$, entsteht aus überschüssiger Gallussäure und Acetylchlorür und schiesst in körnigen Krystallen an, die sich der vorigen Verbindung ähnlich verhalten. Bleizucker bringt in der wässrigen Lösung einen Niederschlag hervor, der wahrscheinlich $C_{13}H_{12}O_8, Pb_2O$ zusammengesetzt ist. Die Harnstoffverbindung ist sehr leicht löslich. — Dibutyrylgallussäure, $C_7H_4(C_4H_7O)_2O_5$, krystallisirt aus starkem Alkohol in drusig vereinigten Prismen, aus verdünnterem in feinen Nadeln, löst sich wenig in Wasser, leicht in starkem Alkohol, schmilzt im Wasserbade und giebt mit Eisenchlorid eine intensiv grüne Färbung. — Dibenzoylgallussäure, $C_7H_4(C_7H_5O)_2O_5$ (?), ist unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und wird durch Wasser aus der alkoholischen Lösung milchig abgeschieden. Beim freiwilligen Verdunsten der alkoholischen Lösung entstehen krümliche Abscheidungen, die sich schon beim Trocknen bei 50° unter Auswitterung von Benzoesäure zersetzen.

Gallussäureamid (Tannigenamsäure), $2(C_7H_7NO_4) + 3H_2O$

$$\left\{\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ H \\ \overset{'''}{C_7H_3}O_2 \end{matrix}\right\} N \\ \left.H_2\right\} O_2 \end{matrix}\right\}$$

(A. und W. Knop, Ann. 84, 283).

3 Unzen Gerbsäure in siedender Lösung werden mit einer Mischung von 4 Unzen starkem Ammoniak und dem aus 3 Drachmen kohlensaurem Ammonium bereiteten sauren schwefligsauren Salze so lange versetzt, bis der Ammoniakgeruch deutlich hervortritt, worauf bei starkem Feuer bis zum Dickwerden der Flüssigkeit eingedampft wird. Ist die Flüssigkeit auf etwa 40° abgekühlt, so leitet man in sie schweflige Säure und lässt einen Tag stehen. Das Gallussäureamid scheidet sich oft schon während des Einleitens der schwefligen Säure aus.

— Grosse, blättrige Krystalle, die bei 80° bis 90° das Krystallwasser verlieren, in Wasser und Salzsäure in der Kälte wenig, in der Wärme leichter löslich sind. Sie zersetzen sich bei anhaltendem Kochen mit Salzsäure in Gallussäure und Ammoniak, werden auch von Kalilauge rasch zersetzt und erhitzen sich mit concentrirter Schwefelsäure stark,

worauf Wasser aus der erstarrten Masse ein weisses Pulver abscheidet. Beim Kochen mit saurer Platinchloridlösung wird aller Stickstoff als Platinsalmiak gefällt. Essigsaures Blei bringt in der Lösung einen Niederschlag hervor, der Essigsäure enthält.

§. 350. Pyrogallussäure, $C_6 H_6 O_3$. — Sie wurde schon von Scheele beim Erhitzen der Gallussäure bemerkt, aber für identisch mit letzterer gehalten und erst von L. Gmelin und Braconnot die Verschiedenheit beider Säuren nachgewiesen. Sie bildet sich beim Erhitzen der Gallussäure und Galläpfelgerbsäure und der eisenbläuenden Gerbstoffe überhaupt (§. 347). Pelouze (Ann. 10, 145) bemerkte zuerst das Zerfallen der Gallussäure in Kohlensäure und Pyrogallussäure bei 210° bis 220°. — Die mit Gallussäure halb gefüllte Retorte wird in ein Oelbad eingetaucht und die Temperatur mit eingesenktem Thermometer regulirt; bei 240° bis 250° bildet sich keine Pyrogallussäure. — Scharf getrocknete Gallussäure wird mit dem doppelten Gewicht gröblich gepulvertem Bimstein gemengt, damit eine tubulirte Retorte nicht über $^1/_4$ gefüllt, diese bis zum Tubulus in ein Sandbad getaucht und durch denselben ein Rohr, welches Kohlensäure zuleitet, bis auf $^1/_4$ Zoll von der Mischung geführt; der weite, nur etwa 8 Zoll lange Hals der Retorte wird in eine leicht zu entfernende Vorlage gesteckt und dann so stark gefeuert, dass sich im oberen Theil der Retorte keine Tropfen von geschmolzener Pyrogallussäure ansetzen. Man gewinnt 31 bis 32 Proc. Pyrogallussäure aus der Gallussäure (Liebig, Ann. 101, 47). — Der stark getrocknete wässrige Extract der Galläpfel wird in einem Mohr'schen Sublimationsapparat (siehe Benzoesäure) 10 bis 12 Stunden auf circa 184° erhitzt; man gewinnt etwa 10 Proc. sublimirte Säure aus dem Extract (Stenhouse Ann. 45, 1).

Die sublimirte Pyrogallussäure bildet blendend weisse lange Blättchen oder Nadeln, löst sich in $2^1/_2$ Th. Wasser von 13°, etwas weniger leicht in Alkohol und Aether, schmilzt gegen 115°, siedet bei 210° und schwärzt sich bei 250°, dabei in Wasser und Gallhuminsäure zerfallend:

$$C_6 H_6 O_3 = \underset{\text{Gallhumin-säure.}}{C_6 H_4 O_2} + H_2 O.$$

Sie schmeckt sehr bitter. An der Luft hält sich die trockne Säure unverändert, die wässrige Lösung färbt sich schwarz und zersetzt sich rasch beim Kochen. Eine alkalische Lösung der Pyrogallussäure absorbirt so rasch Sauerstoff, dass sie zur Sauerstoffbestimmung der Luft dienen kann (Liebig, Ann. 77, 107), sie färbt sich dabei schwarz und lässt beim Verdunsten einen schwarzen Rückstand, der kohlensaures und essigsaures Salz enthält. Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge bilden sich Kohlensäure, Oxalsäure und Essigsäure. Kalkmilch zur Pyrogallussäurelösung getropft erzeugt eine purpurrothe, bald dunkelbraun werdende Färbung; Aetzbaryt färbt sie braun und schwarz; mit Eisenvitriol entsteht eine indigblaue, mit Eisenchlorid eine lebhaft rothe Färbung. Aus den Lösungen der edlen Metalle scheidet sie diese regulinisch ab, die Fehling'sche Kupferlösung reducirt sie.

Mit rauchender Schwefelsäure bildet sie eine Sulfosäure. Concentrirte Schwefelsäure scheint sie unzersetzt zu lösen, von verdünnter wird sie erst geröthet, dann geschwärzt. Jod ist ohne Einwirkung.

Trocknes Chlor färbt die Krystalle erst roth, dann schwarz, färbt die Lösung ebenfalls roth und beim Verdunsten entweicht Salzsäure und es bleibt eine röthliche, gummiartige Masse. — Brom verwandelt die trockne Säure in Tribrompyrogallussäure, $C_6H_3Br_3O_3$ (Rösing, Centralbl. 1857, 462); dieselbe krystallisirt aus Alkohol in schönen hellbraunen Krystallen, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten; sie löst sich nicht in kaltem, unter theilweiser Zersetzung in heissem Wasser, scheint durch Salzsäure und Schwefelsäure nicht zersetzt zu werden, färbt sich mit den Eisen(oxydul)salzen intensiv blau, wird von trocknem Ammoniak nicht verändert, liefert aber mit Ammoniakflüssigkeit eine stickstoffhaltige Verbindung.

Die Pyrogallussäure bildet beim Erhitzen mit Stearinsäure auf 200° eine krystallisirbare Verbindung. (Rösing.)

Die Pyrogallussäure röthet nicht Lackmus; ihre Lösung reagirt nach Zusatz eines Tropfens Ammoniak oder Kali alkalisch und sie bildet mit diesen Basen keine Salze (Stenhouse. Nach Berzelius [Ann. de Chim. 1815, 94, 303] zersetzt sie die kohlensauren Alkalien, aber nicht die kohlensauren alkalischen Erden und ihre Salze können durch Verdunsten der Lösung im Vacuum farblos erhalten werden; auch Pelouze will das Kaliumsalz in weissen Tafeln erhalten haben).

In überschüssigem Bleizucker bringt die Pyrogallussäurelösung einen weissen flockigen Niederschlag hervor, $2(C_6H_5PbO_3), PbHO$ (?). Kochende Brechweinsteinlösung fällt aus einer concentrirten Pyrogallussäurelösung einen weissen, aus perlmutterglänzenden Blättchen bestehenden Niederschlag, $C_6H_5(SbO)O_3$. — Die Lösung der Pyrogallussäure in Ammoniak lässt nach längerem Stehen an der Luft beim Verdunsten im Wasserbade eine braune Masse, Pyrogallein, $C_{18}H_{20}N_6O_{10}$(?), die mit vielen Metallsalzen Niederschläge giebt (Rösing, Jahresber. 1858, 258).

Die Pyrogallussäure löst sich in der Kälte in Acetylchlorür und der beim Verdunsten der Lösung bleibende Rückstand setzt beim Vermischen seiner heissen weingeistigen Lösung mit Wasser kleine Krystalle ab, die aus Pyrogallussäure bestehen, in welcher ein oder mehrere Atome H durch Acetyl ersetzt sind (diese Verbindungen besitzen alle gleiche procentische Zusammensetzung). Die weingeistige Lösung ist neutral, giebt mit Eisensalzen keine Reaction, verhält sich gegen Alkalien wie die Pyrogallussäure, schmilzt und sublimirt in höherer Temperatur. — Benzoylchlorür bildet mit Pyrogallussäure ein harziges, nicht krystallisirbares Product (Nachbaur, Ann. 107, 243).

§. 351. Gallhuminsäure, Metagallussäure, $C_6H_4O_2$ (Pelouze, Ann. 10, 167). — Sie bleibt beim Erhitzen der Pyrogallussäure, Gallussäure oder Gerbsäure auf 250° als schwarze, sehr glänzende, geschmacklose und in Wasser unlösliche Masse zurück, löst sich in den Alkalien und kohlensauren Alkalien mit Leichtigkeit und wird von Säuren aus diesen Lösungen wieder unverändert gefällt. — Die Kaliumverbindung giebt mit den Salzen der alkalischen Erden und Metalle schwarze Niederschläge; das Silbersalz ist $C_6H_3AgO_2$ zusammengesetzt.

— Nach Mahla (Jahresber. 1859, 295) entwickelt sich beim Sieden einer concentrirten Mischung von Gallussäure und Eisenoxydsalzen Kohlensäure, Ammoniak oder kohlensaures Natrium fällen Eisenoxyduloxyd und das dunkelbraune Filtrat lässt beim Neutralisiren mit Salzsäure oder Essigsäure einen schwarzen Niederschlag fallen. Dieser Niederschlag soll Gallhuminsäure sein. Sie löst sich leicht in überschüssiger Säure und die Lösung erzeugt in den alkalischen Erden und Metallsalzen schwarze Niederschläge und reducirt die Silberlösung. Die Gallhuminsäure soll auch beim Erhitzen einer Gallussäurelösung mit Quecksilberoxyd, Kupfervitriol und neutralem chromsaurem Kalium entstehen.

Tannoxylsäure und Tannomelansäure sind von Büchner (Ann. 53, 369) die aus Gallussäure und Gerbsäure bei Gegenwart der Alkalien an der Luft entstehenden Producte genannt. Nach Gerhardt (Traité 3, 874) besitzen sie vielleicht die folgenden Formeln, die einen Zusammenhang zwischen ihnen und der Gallussäure und Pyrogallussäure erkennen lassen:

$C_7H_6O_6$	— $C_7H_6O_5$;	$C_6H_4O_3$	— $C_6H_6O_3$.
Tannoxylsäure.	Gallussäure.	Tannomelansäure.	Pyrogallussäure.

Tannoxylsäure bildet sich, wenn die in der Kälte mit Gallussäure gesättigte Kalilauge mehrere Tage an der Luft stehen bleibt; Bleizucker fällt eine rothe Verbindung, welche nach dem Waschen mit heisser verdünnter Essigsäure $4(C_7H_4Pb_2O_6), 3PbHO$ zusammengesetzt zu sein scheint und bei der Digestion mit Weingeist und Schwefelsäure eine rothbraune, keine Krystalle absetzende Lösung liefert.

Tannomelansäure. — Gerbsäure wird mit überschüssiger Kalilauge bei Luftzutritt gekocht, die Flüssigkeit mit Essigsäure übersättigt, im Wasserbade zur Trockne gebracht, dem Rückstand mit Alkohol das essigsaure Kalium entzogen, derselbe dann in Wasser gelöst, mit Essigsäure vermischt und mit überschüssigem Bleizucker eine braune Verbindung, vielleicht $3(C_6H_3PbO_3), 2PbHO$, gefällt.

Rufigallussäure, $C_7H_4O_4 + H_2O$ (Robiquet, Ann. 19, 204. Wagner, Centralbl. 1861, 47). — 1 Th. Gallussäure wird mit 4 Th. concentrirter Schwefelsäure langsam auf 140° erhitzt, die roth gewordene Flüssigkeit nach dem Erkalten in Wasser gegossen, wobei ein rothbrauner theils flockiger, theils körnig krystallinischer Niederschlag entsteht. — Die durch Schlemmen gesonderten Körner bestehen aus kleinen glänzenden Krystallen, die bei 120° das Krystallwasser verlieren, stärker erhitzt in schön zinnoberrothen prismatischen Krystallen sublimiren, sich nicht in kaltem, wenig in siedendem Wasser, schwer in siedendem Alkohol und Aether, nicht in Chloroform und Terpentinöl und mit brauner Farbe in Aceton lösen. Alkalien lösen sie bei Luftabschluss mit rother Farbe, bei Luftzutritt setzen sich humusartige Substanzen ab; Barytwasser verwandelt sie ohne sie zu lösen in eine indigblaue Masse. Beim Eintragen in schmelzendes Kalihydrat bildet sich ein prachtvoll grüner Körper, der an manchen Stellen indigblau ist und bei Behandlung mit Wasser violett wird und sich zersetzt. — Mit Alaun und Eisensalzen gebeizte Zeuge färbt die Rufigallussäure roth oder violett.

§. 352. Ellagsäure, Bezoarsäure, $C_{14}H_6O_8 + 2H_2O$. — Sie wurde 1815 von Chevreul (Ann. de Chim. et de Phys. 9, 329) entdeckt. Sie bildet sich beim Stehen eines Galläpfelauszugs an der Luft

oder beim Kochen desselben mit Salzsäure (Rochleder und Kawalier) und findet sich in einigen Arten der orientalischen Bezoare (Wöhler und Merklein, Ann. 55, 129). — Der Niederschlag, welcher sich beim Stehen des Galläpfelauszugs an der Luft bildet, wird mit kochendem Wasser von Gallussäure befreit, in Kalilauge gelöst und wieder mit Salzsäure gefällt. — Die aus Ellagsäure bestehenden Bezoare sind dunkel olivengrün, von der Grösse einer Bohne bis eines kleinen Hühnereies, besitzen eine glatte Oberfläche, bestehen aus concentrisch gelagerten Schichten und enthalten in der Mitte eine fremde Substanz als Ansatzkern; sie riechen schwach moschusartig, verkohlen beim Erhitzen auf dem Platinblech ohne vorher zu schmelzen und bekleiden sich dabei mit gelben Krystallen. (Die aus Lithofellinsäure bestehenden Bezoare schmelzen beim Erhitzen.) Die zerriebenen Bezoare werden in einem verschliessbaren Glase mit mässig concentrirter Kalilauge geschüttelt und aus der klar abgegossenen Flüssigkeit mit Kohlensäure ellagsaures Kalium gefällt, das nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser mit Salzsäure zerlegt wird.

Die Ellagsäure ist ein blassgelbes, leichtes Pulver, aus mikroskopischen Prismen bestehend, besitzt keinen Geschmack, bei 18° das spec. Gew. 1,667, löst sich nicht in Aether, kaum in Wasser und wenig in Alkohol; sie verliert bei 120° die Hälfte des Krystallwassers und nimmt es dann aus der Luft wieder auf, was aber bei der durch Erhitzen auf 200° vollständig entwässerten Säure nicht der Fall ist; in höherer Temperatur verkohlt sie ohne zu schmelzen und setzt dabei feine schwefelgelbe Krystallnadeln an der Oberfläche ab; dieses Sublimat tritt in grösserer Menge beim Erhitzen im Kohlensäurestrome auf. — Concentrirte Schwefelsäure löst die Ellagsäure in der Wärme mit gelber Farbe, zersetzt sie selbst bei 140° nicht und Wasser fällt sie wieder unverändert aus der Lösung. — Beim Uebergiessen mit Eisenchlorid färbt sie sich grünlich und löst sich beim Erwärmen zu einer schwarzblauen Flüssigkeit, die mit schwefliger Säure gelatinirt, bald aber unter Entfärbung wieder flüssig wird und Ellagsäure abscheidet. — Salpetrige Säure färbt sie roth.

Die Ellagsäure ist eine zweibasische Säure; ihre Salze sind besonders untersucht von Wöhler und Merklein (l. c.) und Göbel (Ann. 83, 280) und lassen sich schwierig von constanter Zusammensetzung erhalten, da sie meistens schon von Wasser zersetzt werden. — Das Ammoniumsalz fällt als hell olivengrüner Niederschlag auf Zusatz von Salmiak zum Kaliumsalz. Die Säure wird von kaustischem Ammoniak nur wenig gelöst. Das Kaliumsalz, $\text{Є}_{14}H_4K_2\Theta_8$, wird durch Kohlensäure aus der gelben Lösung der Ellagsäure in Kalilauge mit grünlichgelber oder blassgelber Farbe gefällt und bildet nach dem Trocknen eine leichte verfilzte Masse, die unter dem Mikroskop lange Prismen erkennen lässt; es enthält Krystallwasser, das sehr leicht entweicht. Aus der Lösung in heissem Wasser krystallisirt es langsam in weissgrünen Warzen und Rinden; bei wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser wird es durch Kohlensäure und Sauerstoff zersetzt, so dass ein immer schwerer lösliches und an Kalium ärmeres Salz entsteht. Beim Uebergiessen der Ellagsäure mit einer alkoholischen Kalilösung entsteht ein anderes Salz ($\text{Є}_{14}H_4K_2\Theta_8, KH\Theta$?), welches gelbe, mikroskopische Prismen bildet, sich nicht in Weingeist, leicht in Wasser löst, an der Luft sich rasch verändert, schwarzgrün wird, und in das vorige Salz und kohlensaures Kalium zerfällt. — Das Natriumsalz, $\text{Є}_{14}H_4Na_2\Theta_8$, wird wie das Kaliumsalz erhalten. — Das Bariumsalz, $\text{Є}_{14}H_4Ba_2\Theta_8, BaH\Theta$ (?), ist citronengelb, unlöslich in heissem Wasser und bildet sich beim Uebergiessen der Ellagsäure mit Barytwasser. — Das Bleisalz ist ein gelber amorpher Niederschlag.

Glaukomelansäure ist von Wöhler und Merklein die Verbindung genannt, die sich beim Stehen einer kalischen Ellagsäurelösung an der Luft bildet.

Sie färbt sich dabei roth und allmälig wieder heller, indem sich an der Oberfläche feine schwarze Krystalle vom Kaliumsalz der Glaukomelansäure bilden. Es ist unlöslich in Alkohol, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich, aber unter Zersetzung, in heissem Wasser, aus welcher Lösung wieder ellagsaures Kalium anschiesst; mit Salzsäure zersetzt giebt es wieder Ellagsäure. Das glaukomelansaure Kalium wird sogleich in nicht krystallinischem, leichter veränderlichem Zustande erhalten, wenn das ellagsaure Salz mit unterchlorigsaurem Kalium übergossen wird.

§. 353. Brenzcatechin (Pyrocatechin, Brenzmorinsäure, Oxyphensäure), $C_6H_6O_2$ (isomer mit dem Hydrochinon). — Es wurde 1839 von Reinsch bei trockner Destillation der Catechusäure erhalten, auf gleiche Weise von Wackenroder (Ann. 37, 309) und Zwenger (Ann. 37, 327) und von Letzterem (Ann. 115, 108) auch bei der Destillation des chinasauren Bariums, bei trockner Destillation der Moringerbsäure, des Ammoniakgummis und Peucedanins von Wagner (Ann. 76, 347; 80, 315; 84, 285), bei trockner Destillation des Kinos von Eissfeldt (Ann. 92, 101), der Protocatechusäure von Strecker (Kurzes Lehrbuch 1860, 520) und wurde im rohen Holzessig nachgewiesen von Büchner (Ann. 96, 186). (Vergl. auch §. 347.) — Catechu oder Catechusäure wird in einer geräumigen Retorte rasch über den Schmelzpunkt erhitzt, das Destillat bei 30° verdunstet und das dabei sich abscheidende harzige Product durch Filtration entfernt; die beim Erkalten sich bildende Krystallmasse wird zwischen Papier gepresst und dann so oft sublimirt, als sie sich noch an der Luft färbt.

Das Brenzcatechin krystallisirt in weissen, der Benzoesäure ähnlichen Blättern oder in kleinen glänzenden Säulen, schmilzt bei 111° bis 112°, verdampft schon in niedrigerer Temperatur, siedet bei 240° bis 245° und liefert ein bald krystallisirendes öliges Destillat; es schmeckt bitter und die Dämpfe reizen zum Husten. In Wasser, Alkohol und Aether ist es leicht löslich. Es färbt nicht einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn. — Das Brenzcatechin reagirt neutral; es absorbirt Ammoniakgas, verliert es aber wieder bei 100° oder im Vacuum, giebt mit Alkalien Lösungen, die sich an der Luft grün, braun und zuletzt schwarz färben, reducirt leicht Silberlösung, Chlorgold und mit Kali vermischtes schwefelsaures Kupfer, giebt mit Bleizucker einen weissen Niederschlag, $C_6H_4Pb_2O_2$, färbt nicht die Salze des Eisenoxyduls, aber die des Eisenoxyds dunkelgrün und Alkalien verwandeln diese Farbe in Violettroth. — Von chlorsaurem Kalium und Salzsäure wird es rasch in Chloranil verwandelt; mit wässrigem Chlorkalk und saurem chromsaurem Kalium bildet es eine schwarze Flüssigkeit und gleich gefärbten Niederschlag und von Salpetersäure wird es in Oxalsäure und eine Nitrosäure (Styphninsäure?) verwandelt.

Mit Chloracetyl bildet das Brenzcatechin eine aus Alkohol in Nadeln krystallisirende, in Wasser unlösliche, leicht schmelzbare Substanz, $C_6H_4(C_2H_3O)_2O_2$, die mit Eisenchlorid keine Färbung giebt. — Chlorbenzoyl erzeugt ein harziges, nach einigen Tagen krystallinisch werdendes Product, $C_6H_4(C_7H_5O)_2O_2$, welches aus Alkohol in rhombischen Krystallen anschiesst, in Alkalien löslich, in Wasser unlöslich ist und von Eisenchlorid grün gefärbt wird (Nachbaur, Ann. 107, 247).

§. 354. Die Styphninsäure oder Oxypikrinsäure,

$$C_6 H_3 (N O_2)_3 O_2,$$

ist wahrscheinlich Trinitrobrenzcatechin, obgleich sie noch nicht direct aus dem Brenzcatechin dargestellt ist. Sie wurde schon 1808 von Chevreul im unreinen Zustande beim Erhitzen des Fernambukextractes mit Salpetersäure, von Erdmann 1846 (Journ. f. prakt. Chem. 37, 409; 38, 355) bei gleicher Behandlung des Euxanthons, von Böttger und Will (Ann. 58, 273) aus verschiedenen Harzen und Extracten — Ammoniakharz, Stinkasand, Galbanum, Sagapenum, Gelbholz- und Sandelholzextract —, von Bothe (Journ. f. prakt. Chem. 46, 376) aus Peucedanin und von Wagner (Ann. 76, 349) aus Moringerbsäure erhalten. — Man erwärmt 1 Th. Asa foetida in wallnussgrossen Stücken in einer Porzellanschale mit 4 bis 6 Th. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. auf 70° bis 75°, erhitzt nach Fallen des Schaums etwa 5 bis 6 Stunden unter Zusatz neuer Mengen Säuren zum Kochen, bis die zum Syrup verdunstete Flüssigkeit auf Zusatz von Wasser keinen harzigen, sondern einen sandigen Niederschlag giebt, löst nach Verdunsten der Salpetersäure in heissem Wasser, fügt kohlensaures Kalium hinzu, so lange noch Aufbrausen erfolgt, und bringt das Filtrat zur Krystallisation. Das durch Umkrystallisiren gereinigte Kaliumsalz zerlegt man mit Salpetersäure und reinigt die abgeschiedene Säure durch Umkrystallisiren aus heissem absolutem Alkohol. Die Ausbeute beträgt etwa 3 Proc. vom Harze. — Aus Fernambukextract erhält man etwa 18,5 Proc. Styphninsäure. (Böttger und Will.)

Die Styphninsäure bildet blassgelbe Säulen oder Nadeln, die herbe nicht bitter schmecken, bei vorsichtigem Erhitzen schmelzen, beim Erkalten strahlig krystallinisch erstarren, zum Theil unzersetzt sublimiren, bei raschem Erhitzen verpuffen und sich mit Wasserdämpfen verflüchtigen. Die Säure löst sich leicht in Weingeist und Aether, in 104 Th. Wasser von 25° und in 88 Th. Wasser von 62°; sie löst sich auch in starker Salpetersäure oder Salzsäure ohne Zersetzung, wird aber von einer Mischung beider in Oxalsäure verwandelt; von kochender Schwefelsäure wird sie zersetzt. Von Eisenvitriol wird sie grün gefärbt. Schwefelammonium wirkt auf die weingeistige Lösung reducirend und ihre Lösung entwickelt auf Zusatz von Zink oder Eisen weniger als die berechnete Menge Wasserstoff. Mit Chlorkalk und Wasser entsteht Chlorpikrin.

Die Styphninsäure ist zweibasisch, reagirt stark sauer und bildet gelbe Salze, die in höherer Temperatur explodiren; einige Metallsalze werden in wässriger Lösung durch Thierkohle in freie Säure und Metalloxyd zerlegt.

Styphninsaures Ammonium. Neutrales, $C_6H(NH_4)_2(NO_2)_3O_2$. Grosse pomeranzengelbe Nadeln. Saures, $C_6H_2(NH_4)(NO_2)_3O_2$. Hellgelbe glatte Nadeln. — Styphninsaures Kalium. Neutrales, $C_6HK_2(NO_2)_3O_2$. Zu Warzen vereinigte gelbe Nadeln, in 58 Th. Wasser von 23°, weniger in einer Lösung von kohlensaurem Kalium oder Kalihydrat auflöslich. Saures, $C_6H_2K(NO_2)_3O_2 + H_2O$. Feine Nadeln oder grössere Krystalle. — Styphninsaures Barium. Neutrales, $C_6HBa_2(NO_2)_3O_2 + H_2O$. Schwer lösliche Nadeln. — Styphninsaures Silber. Neutrales, $C_6Ag_2H(NO_2)_3O_2$. Lange glatte Nadeln oder grosse Blätter, die sich schwer in Wasser lösen und deren wässrige Lösung beim Kochen Silber abscheidet.

§. 355. Umbelliferon, $\Theta_6 H_4 \Theta_2$ (?) (Zwenger, Ann. 115, 15). — Die Harze der Umbelliferen — die als solche im Handel vorkommen oder mit Alkohol dem betreffenden Pflanzentheil entzogen werden können: Rad. sumbuli, Gum. galbanum, Gum. asa foetida, Gum. sagapenum, Gum. opopanax, Rad. levistici, Rad. angelicae, Rad. meu, Rad. imperatoriae und auch das Harz von Daphne mezereum (nicht Gum. ammoniacum) — liefern bei trockner Destillation oder bei Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure diese Substanz. Aus warmem Wasser krystallisirt das Umbelliferon in farblosen Prismen, bei raschem Erkalten seiner Lösung gesteht diese zu einem Krystallbrei; es löst sich leicht in Alkohol und Aether und die Lösungen schillern wie die Aesculinlösung, welche Eigenschaft durch Alkalien erhöht, durch Säuren aufgehoben wird; es ist geschmacklos und reagirt neutral. Beim gelinden Erwärmen riecht es wie Cumarin, bei stärkerem nach Weichselrinde, bei 240° schmilzt es und erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch, aber schon vor dem Schmelzen sublimirt es. Die meisten Säuren, selbst concentrirte Schwefelsäure lösen es ohne Zersetzung, Silberlösung reducirt es in der Wärme, auf kalische Kupferlösung zeigt es keine Einwirkung und von allen Metallsalzen bringt nur basisch essigsaures Blei einen Niederschlag hervor.

§. 356. Moringerbsäure, $\Theta_{18} H_{16} \Theta_{10}$. — Sie ist der Farbstoff des Gelbholzes (Morus tinctoria) und wurde zuerst von Chevreul und George beschrieben, dann von Wagner (Ann. 76, 347; 80, 315) genauer untersucht. — Sie findet sich in der Mitte der grossen Gelbholzstücke in rothgelben Ablagerungen, die man durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser, zuletzt aus sehr verdünnter Salzsäure reinigt. — Der heiss dargestellte wässrige Auszug des Gelbholzes setzt nach der Concentration ein Gemenge von morinsaurem Calcium und Moringerbsäure ab, welches mehrere Mal in siedendem Alkohol gelöst und mit der zehnfachen Menge Wasser vermischt wird, wodurch das morinsaure Calcium gefällt wird, während die Moringerbsäure in Lösung bleibt. — Die Moringerbsäure ist ein hellgelbes, aus mikroskopischen Prismen bestehendes Pulver, sie schmeckt süss und adstringirend, löst sich in 6,4 kaltem und 2,14 Th. kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether, aber nicht in Terpentinöl und den fetten Oelen. Sie schmilzt bei 200°, schwärzt sich bei 250°, zersetzt sich vollständig bei 270°, wobei Kohlensäure entweicht und ein Gemenge von Phenylalkohol und Brenzcatechin überdestillirt. — Concentrirte Schwefelsäure löst die Moringerbsäure, Wasser fällt sie wieder unverändert; beim Erhitzen tritt Zersetzung ein; bei mehrtägigem Stehen der Lösung in concentrirter Schwefelsäure bildet sich ein rother krystallinischer Niederschlag von Rufimorinsäure, die auch beim Kochen mit verdünnter Salzsäure entsteht; beim Kochen mit concentrirter Salzsäure tritt eine andere Zersetzung ein, wobei sich der Geruch nach Phenylalkohol entwickelt. Concentrirte Salpetersäure verwandelt sie in Oxypikrinsäure; Chromsäure zersetzt sie leicht; bei Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure treten Kohlensäure und Ameisensäure auf.

Die Moringerbsäure bildet mit ätzenden und kohlensauren Alkalien dunkelgelbe Lösungen, die sich an der Luft schwärzen. Sie wird aus

ihren Lösungen vollständig von Leimlösung und thierischer Haut gefällt; sie bringt in Eisen(oxyd)lösungen einen grünen, in Bleizucker einen gelben, in Brechweinstein einen gelbbraunen, in Zinnchlorür einen röthlichgelben Niederschlag hervor. Die kohlensauren Alkalien und alkalischen Erden zersetzt sie in der Siedhitze unter Aufbrausen, ihre Salze sind schwierig von constanter Zusammensetzung zu erhalten. — Das Calciumsalz wird beim Kochen von kohlensaurem Calcium mit der wässrigen Lösung der Moringerbsäure erhalten und besteht aus gelben, mikroskopischen Nadeln. — Alaunlösung wird erst nach Zusatz von kohlensaurem Kalium mit gelber Farbe von der Moringerbsäure gefällt. — Das Bleisalz fällt als gelbes krystallinisches Pulver, wenn der in Bleizuckerlösung durch Moringerbsäure entstandene Niederschlag in heissem Wasser gelöst wird; basisch essigsaures Blei fällt die Moringerbsäure chromgelb.

Rufimorinsäure, $C_{18}H_{16}O_{10}$ (?). — Die Lösung der Moringerbsäure in concentrirter Schwefelsäure setzt nach längerem Stehen eine rothe krümliche Masse ab, die nach dem Abwaschen mit Wasser in kochendem Weingeist gelöst wird; von der filtrirten Lösung wird der meiste Weingeist durch Verdunsten entfernt und sie dann in die funfzigfache Menge kalten Wassers gegossen. — Rothe, voluminöse Flocken, die nach dem Trocknen ein amorphes rothes Pulver bilden, sich leicht in Alkohol, weniger in Wasser und kaum in Aether lösen, über 130° Dämpfe von Brenzcatechin entwickeln, sich in concentrirter Schwefelsäure und Salzsäure ohne Zersetzung mit rother Farbe lösen, mit Salpetersäure Oxalsäure und eine Nitrosäure bilden und in ihrer Lösung von Chlor zerstört werden.

Die Rufimorinsäure reagirt schwach sauer, bildet mit den Alkalien und kohlensauren Alkalien rothe Lösungen, die an der Luft langsam ihre Farbe verlieren; weingeistiges Kali bringt in der weingeistigen Lösung einen rothen Niederschlag hervor; beim Kochen mit Alkalien oder Barytwasser entsteht wieder Moringerbsäure, die ihrerseits durch die Alkalien in der Wärme theilweise zersetzt wird. Die wässrige, mit einer Spur Ammoniak versetzte Lösung der Rufimorinsäure bringt in den Lösungen der meisten Metallsalze rothe Niederschläge hervor; Eisenchlorid wird braunroth gefärbt.

Morinsäure, $C_{18}H_{14}O_9 + H_2O$ (?). — Das Calciumsalz wird in heisser weingeistiger Lösung mit Oxalsäure zersetzt und die Morinsäure aus dem Filtrat mit Wasser abgeschieden — Weisses krystallinisches Pulver, das sich an der Luft gelb färbt, in 4000 Th. Wasser von 20° und in 1060 Th. kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether mit gelber Farbe löslich ist und sich bei 300° schwärzt und dieselben Producte wie die Moringerbsäure liefert. — Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure und entwickelt den Geruch nach Phenylalkohol; concentrirte Salpetersäure oxydirt sie zur Oxypikrinsäure. In schwachen Säuren löst sie sich ohne Farbe, in kohlensauren und kaustischen Alkalien mit gelber Farbe; die ammoniakalische Lösung schwärzt sich an der Luft. Sie wird nicht durch Leimlösung und thierische Haut gefällt, färbt Eisenchloridlösung roth, scheidet aus einer ammoniakalischen Silberlösung metallisches Silber und aus der Fehling'schen Kupferlösung beim Kochen Kupferoxydul ab.

Die Morinsäure reagirt schwach sauer. — Das Calciumsalz, $C_{18}H_{13}CaO_9 + H_2O$, findet sich im Gelbholze und setzt sich aus weingeistiger

Lösung in schwefelgelben Krystallen ab. — Das Bariumsalz ist ein carminrothes Pulver, welches sich beim Verdunsten der mit kohlensaurem Barium gekochten Säurelösung abscheidet. — (Nach Strecker ist die Morinsäure $C_7H_6O_4$ und isomerisch oder identisch mit Protocatechusäure.)

§. 357. Protocatechusäure, $C_7H_6O_4$ (Strecker, Kurzes Lehrbuch der org. Chem. 1860, 520). — Sie ist isomerisch mit der Carbohydrochinonsäure und entsteht beim Schmelzen der Piperinsäure mit Kalihydrat:

$$\underset{\text{Piperinsäure.}}{C_{12}H_{10}O_4} + 8H_2O = \underset{\text{Protocatechusäure.}}{C_7H_6O_4} + \underset{\text{Essigsäure.}}{C_2H_4O_2} + \underset{\text{Oxalsäure.}}{C_2H_2O_4} + CO_2 + 14H$$

und krystallisirt aus ihrer Lösung mit 1 Mol. Krystallwasser entweder in garbenförmig gruppirten Nadeln oder in Blättchen, die in kaltem Wasser wenig, reichlich in kochendem Wasser, Alkohol und Aether löslich sind. Sie verliert bei 100° das Krystallwasser, schmilzt in höherer Temperatur und zersetzt sich hierauf in Brenzcatechin und Kohlensäure:

$$C_7H_6O_4 = \underset{\text{Brenzcatechin.}}{C_6H_6O_2} + CO_2.$$

Mit essigsaurem Blei giebt sie einen weissen amorphen Niederschlag, $C_7H_4Pb_2O_4, PbHO$, der in Essigsäure und auch in Ammoniak löslich ist. Die Lösung in Essigsäure scheidet beim Verdunsten ein saures Bleisalz, $C_7H_5PbO_4$, in körnigen Krystallen ab. Mit Eisenchlorid giebt sie eine dunkelgrüne (Eisenoxydul enthaltende) Lösung, die sich mit Kali tiefroth färbt, auf Zusatz von Salzsäure erst violett, dann gelblich gefärbt wird; reine Eisenoxydullösung wird nicht gefärbt; mit Eisenoxydoxydul entsteht eine violette Lösung. Essigsaures Kupfer giebt beim Kochen oder Stehen ein rothes Pulver, das sich in Weinsäure mit blauer Farbe löst, daher kein Kupferoxydul ist. Silbersalze werden auf Zusatz von Ammoniak sogleich reducirt.

§. 358. Catechusäure, Catechin. — Sie findet sich im Catechu, unter welchem Namen der eingedampfte wässrige Auszug sowohl des Holzes von Acacia Catechu, in Ostindien wachsend (Bombay-Catechu), als auch der Blätter und dünnen Zweige von Uncaria Gambir, auf Sumatra und Malacca wachsend (Gambir-Catechu), verstanden wird; man bringt ihn in braunen quadratischen Stücken in den Handel. Die Hauptbestandtheile des Catechus sind die Catechusäure und eine braune, Leim fällende Substanz, Catechugerbsäure genannt, die durch Einwirkung der Luft aus der Catechusäure zu entstehen scheint. — Die Catechusäure wurde von Nees von Esenbeck (Ann. 1, 243) entdeckt und am genauesten von Neubauer (Ann. 96, 337) untersucht, der dafür die Formel $C_{17}H_{18}O_7 + 3H_2O$ (oder $C_{17}H_{18}O_7 + 3HO$) aufstellt; Strecker (Kurzes Lehrbuch 1860, 520) nimmt dagegen an, dass in den verschiedenen Catechusorten zwei schwierig zu trennende Säuren vorkommen, Deuterocatechusäure, $C_8H_8O_4 + H_2O$, und Trito-

catechusäure, $C_9H_{10}O_4 + H_2O$, die mit der Protocatechusäure (§. 357) eine homologe Reihe bilden.

Catechu wird mit kaltem Wasser von der Catechugerbsäure befreit, dann mit Wasser ausgekocht und die beim Erkalten des Auszugs sich abscheidende Catechusäure durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. — Die Catechusäure besteht aus sehr kleinen weissen, seideglänzenden Nadeln, die sich in 1100 Th. kaltem und 2 bis 3 Th. kochendem Wasser, in 5 bis 6 Th. kaltem und 2 bis 3 Th. kochendem Alkohol, in 120 Th. kaltem und 7 bis 8 Th. kochendem Aether lösen, bei 100° das Krystallwasser verlieren, sich dann gelb und bräunlich färben, bei 217° schmelzen und bei der Destillation Wasser, Kohlensäure, empyreumatische Oele und Brenzcatechin liefern. Beim Kochen der wässrigen Lösung an der Luft nimmt die Catechusäure Sauerstoff auf und verwandelt sich in eine braune, nicht krystallisirbare Masse.

Von concentrirter Schwefelsäure wird sie mit rother Farbe gelöst, beim Kochen mit verdünnter Säure scheidet sich eine dunkelgelbe, flockige Substanz ab, es entsteht aber kein Zucker. Salpetersäure bildet bei 45° ein gelbes, der Pikrinsäure gleichendes Product, das aber in Wasser leichter löslich ist als jene (Styphninsäure? Centralbl. 1860, 16). — Mit Alkalien bildet sie eine gelbe, sich bald dunkler färbende Lösung; aus kohlensauren Alkalien treibt sie die Kohlensäure nicht aus. Sie fällt nicht Baryt- und Kalkwasser, färbt sich mit Eisenchlorid grün, giebt mit Eisenoxydoxydullösung einen grünschwarzen Niederschlag, scheidet aus Fehling'scher Kupferlösung Oxydul, aus Gold-, Platin- und Silberlösung die Metalle ab; aus Bleizuckerlösung fällt sie eine weisse Verbindung. — Die Catechusäure fällt nicht Leimlösung, Stärkekleister und Brechweinstein.

Catechugerbsäure hat man die braune harzige Substanz genannt, welche dem Catechu mit kaltem Wasser entzogen wird und beim Abdampfen der Catechusäurelösung bei Luftzutritt entsteht. Frei von letzterer hat man sie noch nicht erhalten, weil Schwefelsäure beide fällt und sich in Aether ebenfalls beide lösen. — Die Catechugerbsäure ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich, fällt die Leimlösung, aber nicht Brechweinstein und bringt in Eisenchlorid einen grünen Niederschlag hervor.

Rubinsäure nennt Svanberg (Ann. 24, 215) die rothen, nicht krystallinischen Flocken, welche Salzsäure aus der an der Luft gestandenen Lösung der Catechusäure in kohlensauren Alkalien abscheidet; Japonsäure die schwarzen Flocken, welche Salzsäure aus der an der Luft gestandenen Lösung der Catechusäure in kaustischen Alkalien fällt.

Kino. — Es ist der eingetrocknete Saft mehrerer Pflanzen. Im Handel finden sich zwei Arten: Kino malabricum von Pterocarpus erinaceus und Kino bengalense von Buta frondosa abstammend; beide stellen schwarze, braunrothe, glänzende Körner dar, die sich zum Theil in Wasser und Alkohol lösen und bei der Destillation Brenzcatechin liefern. Die Kinogerbsäure ist wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit noch nicht rein dargestellt. (Vergl. Gerding, Jahresber. 1851, 422. Hennig, ibid. 1853, 434. Eissfeldt, Ann. 92, 101.)

§. 359. Einige weniger bekannte Gerbsäuren sind im Folgenden beschrieben:

Chinagerbsäure (nach Hlasiwetz ist die Zusammensetzung dieser Säure $C_{14}H_{16}O_7$. Hesse (Ann. 114, 334) nimmt dieselbe $C_7H_{10}O_6$ an, wodurch ein Zusammenhang mit der Chinasäure:

$$\underset{\text{Chinasäure.}}{C_7H_{12}O_6} + O = \underset{\text{Chinagerbsäure.}}{C_7H_{10}O_6} + H_2O,$$

und mit der Carbohydrochinonsäure:

$$\underset{\text{China-gerbsäure.}}{C_7H_{10}O_6} = \underset{\text{Carbohydro-chinon-säure.}}{C_7H_6O_4} + 2\,H_2O$$

sich herausstellte). — Sie findet sich in der Rinde von China nova (Hlasiwetz, Ann. 79, 129) und China regia (Schwarz, Ann. 80, 330).

Zerstossene Chinarinde wird mit Wasser ausgekocht, der Auszug mit gebrannter Magnesia vermischt, das Filtrat mit Bleizucker gefällt, der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die vom Schwefelblei filtrirte Flüssigkeit mit basisch essigsaurem Blei gefällt und der braunrothe Niederschlag mit Essigsäure behandelt; es löst sich nur chinagerbsaures Blei, das mit Ammoniak (lichtgelb) gefällt und dann mit Schwefelwasserstoff zerlegt wird. — Die vom Schwefelblei getrennte Flüssigkeit liefert beim Verdunsten im Vacuum die Chinagerbsäure als stark hygroskopische, gelbliche Masse, die mit Begierde — namentlich bei Gegenwart von Alkalien — Sauerstoff aufnimmt und bei der Destillation den Geruch nach Phenylalkohol entwickelt. Sie löst sich leicht in Wasser und Weingeist, nicht in Aether, schmeckt adstringirend, fällt Leimlösung, Albumin und Stärke, dagegen Brechweinstein nicht und färbt Eisenchlorid grün; die ammoniakalische Lösung färbt sich braun. — Mit Blei bildet sie in Wasser unlösliche Salze von wechselnder Zusammensetzung. Beim Kochen mit Säuren oder beim Stehen einer alkalischen Lösung an der Luft entsteht:

Chinaroth ($C_{12}H_{12}O_5$?). — Dasselbe findet sich auch in den Chinarinden. — Mit Wasser ausgekochte Chinarinde wird mit verdünntem Ammoniak ausgezogen, durch Salzsäure Chinovasäure und Chinaroth gefällt, die man durch Behandeln mit verdünnter Kalkmilch trennt; es bleibt eine Verbindung des Chinaroths ungelöst, welche mit Salzsäure zersetzt wird, worauf das Chinaroth nochmals in Ammoniak aufgelöst, mit Salzäure gefällt, in Weingeist gelöst und daraus durch Verdunsten gewonnen wird. — Das Chinaroth ist eine chocoladebraune Masse, die ein rothes Pulver liefert, sich nicht in Wasser, in Alkohol, Aether und den Alkalien in grosser Menge löst, mit Kalkmilch und Barytwasser unlösliche Verbindungen bildet, von weingeistiger Bleizuckerlösung vollständig aus seinen Lösungen gefällt wird und mit Eisenchlorid keine Färbung giebt. Bei trockner Destillation soll Pyrogallussäure mit anderen Producten auftreten.

Das Chinaroth kann aus der Chinagerbsäure unter gleichzeitiger Bildung von Zucker oder einer ähnlichen Substanz entstehen:

$$3\,C_{14}H_{16}O_7 = 3\,C_{12}H_{12}O_5 + C_6H_{12}O_6 \text{ oder}$$
$$\underset{\text{Chinagerb-säure.}}{C_{42}H_{48}O_{21}} = \underset{\text{Chinaroth.}}{C_{36}H_{36}O_{15}} + \underset{\text{Zucker.}}{C_6H_{12}O_6}.$$

Hlasiwetz (l. c.), der auch die hier angenommenen Formeln für Chinagerbsäure und Chinaroth aufgestellt hat, giebt an, dass nach dem Kochen der China-

gerbsäure mit verdünnter Schwefelsäure eine Flüssigkeit entstehe, welche wie Zuckerlösung die Fehling'sche Kupferlösung reducire.

Kaffeegerbsäure ($C_{14}H_{16}O_7$, isomer mit Chinagerbsäure?). — Sie wurde 1831 von Pfaff (Schweigg. Journ. 62, 36) in den Kaffeebohnen aufgefunden, später von Rochleder (Ann. 59, 300; 63, 193; 66, 35; 82, 196), Payen (Ann. de Chim. et de Phys. [3.] 26, 108) und Liebich (Ann. 71, 57) untersucht. Ausser in den Kaffeebohnen findet sie sich im Paraguaythee (nach Rochleder, nicht nach Stenhouse, Graham und Campbell, Jahresber. 1856, 815).

Kaffeebohnen werden bei 60° getrocknet, gepulvert, mit Aether vom Caffein und Fett befreit und dann mit 40procentigem Weingeist kochend ausgezogen. Der Auszug wird mit Wasser vermischt, wodurch ein Fett abgeschieden wird, und die davon getrennte Flüssigkeit heiss mit Bleizuckerlösung gefällt; der Niederschlag wird mit sehr verdünntem Weingeist ausgewaschen, in Wasser vertheilt, mit Schwefelwasserstoff zerlegt und endlich die vom Schwefelblei filtrirte Flüssigkeit verdunstet. — Die Kaffeegerbsäure ist eine gelbliche, brüchige Masse, die schwierig in farblosen Nadeln krystallisirt, säuerlich adstringirend schmeckt, sich leicht in Wasser, weniger in Alkohol löst, in der Hitze unter Verbreitung des Geruchs nach geröstetem Kaffee verkohlt und ein Brenzcatechin enthaltendes Destillat liefert; (Rochleder; Stenhouse, Graham und Campbell l. c. fanden das Auftreten des Brenzcatechin nicht bestätigt). — Die Kaffeegerbsäure löst sich in concentrirter Schwefelsäure in der Wärme mit rother Farbe und Wasser fällt aus der Lösung Flocken; verdünnte Schwefelsäure scheint beim Kochen kaum verändernd einzuwirken, mit Braunstein und Schwefelsäure destillirt tritt Chinon auf (Stenhouse, Ann. 89, 244; wohl von beigemengter Chinasäure herrührend). In Alkalien löst sie sich mit gelber Farbe, die kalische Lösung färbt sich an der Luft dunkelbraun und die ammoniakalische grün, wobei sich Viridinsäure bildet. Sie fällt nicht Leimlösung und Brechweinstein, färbt Eisenchlorid grün, giebt mit Eisen(oxydul)salzen nach Zusatz von Ammoniak einen fast schwarzen Niederschlag und scheidet aus Silberlösung in der Wärme Metall ab. — Die Kaffeegerbsäure reagirt sauer. Die Salze sind schwierig von constanter Zusammensetzung zu erhalten, da sie sich beim Auswaschen grün färben. — Mit überschüssigem Barytwasser entsteht ein pomeranzengelber Niederschlag; mit Bleizucker meistens gelb gefärbte Niederschläge von wechselnder Zusammensetzung. Saures chromsaures Kalium fällt aus der concentrirten wässrigen Lösung der Kaffeegerbsäure braune, gelatinöse chromhaltige Flocken (Rochleder, Journ. f. prakt. Chem. 72, 392).

Viridinsäure ($C_{14}H_{14}O_8$?) (Rochleder, Ann. 63, 193). — Sie findet sich in geringer Menge an Calcium gebunden in den Kaffebohnen und bildet sich aus der ammoniakalischen Lösung der Kaffeegerbsäure an der Luft. Die 36 Stunden gestandene Lösung wird mit überschüssiger Essigsäure und Weingeist vermischt, die von den schwarzen Flocken filtrirte Flüssigkeit mit Bleizucker gefällt und der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zerlegt; beim Verdunsten der vom Schwefelblei filtrirten Flüssigkeit bleibt die Viridinsäure als braune amorphe Masse. Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe und Wasser bringt in der Lösung einen blauen Niederschlag hervor. In Alkalien löst sie sich mit grüner Farbe; Barytwasser bringt in der Lösung einen grünblauen und essigsaures Blei einen blauen Niederschlag ($C_{14}H_{12}Pb_2O_8 + H_2O$) hervor.

Wird der wässrige Auszug der Kaffeebohnen mit Bleizucker gefällt, der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat verdunstet und mit Weingeist vermischt, so entsteht ein lockerer, pulvriger Niederschlag von Kaffeesäure (Pfaff, Schweigg. Journ. 62, 31. Rochleder, 63, 199. Später [Ann. 82, 195] fand Rochleder nur Kaffeegerbsäure und Citronensäure, keine Kaffeesäure in den Kaffeebohnen). Bei trockner Destillation riecht sie stark nach geröstetem Kaffee und die wässrige Lösung färbt sich an der Luft braun, reagirt stark sauer und giebt mit Eisenchlorid keine Reaction. (Ueber verschiedene Säuren im Kaffee vergl. man noch Vlaanderen und Mulder, Jahresber. 1858, 261.)

Ipecacuanhasäure, $C_{14}H_{18}O_7$ (?). — Von Pelletier und Pfaff in der Wurzel von Cephaelis Ipecacuanha aufgefunden, von Willigk (Ann. 76, 342) untersucht. — Die Wurzel wird mit Weingeist ausgekocht, der Auszug mit basisch essigsaurem Blei gefällt, der Niederschlag mit Essigsäure behandelt, die Lösung wieder mit basisch essigsaurem Blei und die vom Niederschlage getrennte Flüssigkeit mit etwas Ammoniak gefällt; beide Niederschläge werden mit Weingeist gewaschen, in Aether vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt; die ätherische Lösung wird im Kohlensäurestrome verdunstet, der Rückstand mit Wasser ausgezogen, die Lösung mit Thierkohle entfärbt und im Kohlensäurestrome zur Trockne gebracht. — Die zurückbleibende Ipecacuanhasäure ist eine amorphe, röthlichbraune, bitter schmeckende, hygroskopische, in Wasser, Weingeist und Aether lösliche Masse. Die Lösung giebt mit basisch essigsaurem Blei Niederschläge von wechselnder Zusammensetzung, mit Eisenchlorid eine grüne, bei Zusatz von Ammoniak eine violette Färbung und bei überschüssigem Ammoniak einen schwarzbraunen Niederschlag.

Callutannsäure, $C_7H_6O_4$ (?) (Rochleder, Ann. 84, 354). — Wird aus der Erica vulgaris mit Weingeist ausgezogen; der verdunstete, mit Wasser vermischte und filtrirte Auszug giebt mit Bleizucker einen Niederschlag, aus dem Schwefelwasserstoff die Callutannsäure abscheidet. Sie ist eine bernsteingelbe, in Wasser leicht lösliche Masse, färbt Eisensalze grün und scheidet beim Erwärmen mit verdünnten Säuren in heissem Wasser lösliche, in kaltem Wasser fast unlösliche Flocken von Calluxanthin — $C_{14}H_{10}O_7$? — ab.

Rhodotannsäure, $C_{14}H_{12}O_7$ (?) (Schwarz, Ann. 84, 361). — Aus den Blättern von Rhododendron ferrugineum wie die Callutannsäure aus der Erica vulgaris zu erhalten. — Bernsteingelbe, eisengrünende Masse, giebt beim Erwärmen mit verdünnten Säuren einen gelben Niederschlag von:

Rhodoxanthin, $C_{14}H_{14}O_8$ (?).

Leditannsäure, $C_7H_6O_3$ (?) (Willigk, Ann. 84, 363). — Findet sich in den Blättern von Ledum palustre. Das wässrige Decoct wird mit Bleizucker versetzt bis der entstehende Niederschlag in Essigsäure löslich wird, das Filtrat mit basisch essigaurem Blei ausgefällt und der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zerlegt. — Die Leditannsäure ist ein in Wasser und Alkohol leicht lösliches Pulver, färbt Eisensalze grün, auf Zusatz von Ammoniak kirschroth und giebt beim Erwärmen mit Säuren Ledixanthin — $C_7H_6O_3$? — ein rother oder gelbrother Körper, der sich leicht in Alkohol löst.

Oxypinotannsänre, $C_{14}H_{16}O_9$ (?) (Kawalier, Ann. 88, 367). — Findet sich in den Nadeln von Pinus sylvestris.

Der verdunstete weingeistige Auszug der Nadeln wird mit Wasser vermischt, filtrirt und mit Bleizucker versetzt, welcher das Bleisalz der Oxypinotannsäure fällt, während aus der davon filtrirten Flüssigkeit basisch essigsaures Blei in der Siedhitze das Bleisalz der Pinitannsäure fällt. Die Niederschläge werden mit Schwefelwasserstoff zersetzt. — Die Oxypinotannsäure ist ein graues, in Wasser und Alkohol leicht lösliches Pulver, dessen Lösung Eisensalze grünt aber Leimlösung nicht fällt, sich mit concentrirter Schwefelsäure roth färbt und auf Zusatz von Wasser dann Flocken abscheidet.

Pinitannsäure, $C_7H_8O_4$. — Findet sich ausser in den Nadeln von Pinus sylvestris auch in den Früchten von Thuja occidentalis (Kawalier, Journ. f. prakt. Chem. 74, 19). — Sie ist ein gelbes Pulver, löst sich leicht in Wasser,

Weingeist und Aether, wird bei 100° weich, bläht sich bei 130° auf und wird bei 240° wieder fest. Sie fällt weder Leim noch Brechweinstein, fällt Eisenchlorid rothbraun und giebt mit Bleizucker einen gelben Niederschlag. Beim Erwärmen mit Säuren scheidet sich ein in Wasser schwer löslicher rother Körper ab und in der Lösung bleibt eine Kupferlösung reducirende Substanz, $C_{12}H_{18}O_9$, die nicht süss schmeckt und nicht krystallisirt.

In der Rinde von Pinus sylvestris hat Kawalier (Ann. 88, 371) noch folgende Verbindungen gefunden: Pinicortannsäure, $C_{16}H_{18}O_{11}$, Cortepinitannsäure, $C_{16}H_{14}O_7$ (?), u. a. In den Nadeln (Journ. f. prakt. Chem. 74, 22) noch Tannopinsäure, $C_{14}H_{15}O_{13}$ (?), u. a.

Boheasäure, $C_7H_{10}O_6$ (?). Sie findet sich nach Rochleder (Ann. 63, 202) zugleich mit der Eichengerbsäure in den Theeblättern (Thea Bohea). Aus dem heissem Decoct fällt Bleizucker eichengerbsaures Blei und aus dem Filtrat Ammoniak gelbes boheasaures Blei. Dieses wird mit absolutem Alkohol angerührt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat im Vacuum verdunstet und der Rückstand nochmals in Wasser gelöst und im Vacuum verdunstet. Die Boheasäure bleibt als blassgelbe Masse, die bei 100° fadenziehend wird, mit grosser Begierde Wasser aus der Luft anzieht, sich in Alkohol und Wasser in jedem Verhältniss löst, Eisenchlorid dunkelbraun färbt und bei der Destillation ein nach Essigsäure riechendes und Eisenchlorid schwarz färbendes Destillat liefert.

Eichenrindengerbstoff ist nach Rochleder (siehe oben) $C_9H_8O_6$ zusammengesetzt. Nach Stenhouse (Ann. 45, 1) lässt er sich aus der Eichenrinde nicht mit Aether ausziehen; er wird von Schwefelsäure gefällt, färbt sich beim Kochen damit dunkler, giebt aber keine Gallussäure und bei der Destillation keine Pyrogallussäure.

Im Divi-Divi (Stenhouse l. c.) findet sich Gallussäure und eine von der Galläpfelgerbsäure verschiedene Gerbsäure, die von Schwefelsäure nur wenig gefällt wird und bei der Destillation keine Pyrogallussäure giebt.

In der Valonia (Kelche von Quercus Aegilops) finden sich Spuren von Gallussäure und eine durch Aether nicht ausziehbare Gerbsäure, die kaum von Schwefelsäure gefällt wird und bei der Destillation keine Pyrogallussäure liefert. (Stenhouse l. c.)

Flechtenstoffe.

§. 360. In den Flechten — Roccella-, Variolaria-, Parmelia-, Usneaarten u. s. w. — finden sich Verbindungen, die zum Theil eine ähnliche Constitution wie die Glucoside besitzen. Als die dem Zucker entsprechende Verbindung kann das Orcin, $C_7H_8O_2$, betrachtet werden, welches ein Zersetzungsproduct der meisten derselben ist. Besonders bemerkenswerth ist das Verhalten des Orcins in Berührung mit feuchter Luft und Ammoniak: es verwandelt sich dann in einen rothen Farbstoff — Orcein —, weshalb auch die oben genannten Flechten zur Darstellung rother und blauer Farbematerialien angewandt werden.

Eine Aehnlichkeit in der Zusammensetzung und vielen Eigenschaften zeigt das Orcin mit mehreren anderen Verbindungen, so dass wohl angenommen werden kann, dass zwischen ihnen in nächster Zeit nahe Beziehungen aufgefunden werden. — Diese Verbindungen sind:

Chinon, $C_6H_4O_2$.	Hydrochinon, $C_6H_6O_2$.	
Umbelliferon, $C_6H_4O_2$ (?).	Brenzcatechin, $C_6H_6O_2$.	Pyrogallussäure, $C_6H_6O_3$.
	Orcin, $C_7H_8O_2$.	Phloroglucin, $C_6H_6O_3$.
	Betaorcin, $C_8H_{10}O_2$.	

Orcin, $C_7H_8O_2 + H_2O$. — Es scheint in mehreren zur Orseille- und Lackmusfabrikation dienenden Flechten vorzukommen und ist ein Zersetzungsproduct der Flechtensäuren: Orsellinsäure, Lecanorsäure, Erythrinsäure, Evernsäure. — Das Orcin wurde 1829 von Robiquet entdeckt und nachher vorzüglich von Schunck (Ann. 41, 159; 54, 269), Stenhouse (Ann. 68, 93 und 99) und Hesse (Ann. 117, 323) untersucht. — Trockne Variolaria dealbata wird mit Weingeist ausgekocht, der Auszug durch Abdampfen und Erkaltenlassen vom Harz befreit, die abgegossene Flüssigkeit zum Syrup verdunstet und mit heissem Wasser ausgezogen. Die concentrirte wässrige Lösung setzt nach einiger Zeit Orcin ab, das durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt wird (Robiquet). Eine Roccella- oder Lecanoraart wird mit Kalkmilch macerirt, die colirte Flüssigkeit einige Stunden gekocht und mit Kohlensäure der Kalk entfernt; das Filtrat wird im Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand mit kochendem Weingeist ausgezogen und das nach einigen Tagen aus der weingeistigen Lösung angeschossene Orcin zwischen Papier gepresst, in wasserfreiem Aether gelöst und im Vacuum verdunstet (Stenhouse). — Das Orcin krystallisirt in farblosen sechsseitigen Säulen, schmeckt süss ekelerregend, schmilzt schon bei 58⁰, verliert dabei sein Krystallwasser und das wasserfreie Orcin destillirt bei 290⁰ unverändert als wasserhelle Flüssigkeit, die nach einigen Stunden krystallinisch erstarrt und das Krystallwasser wieder aus der Luft aufnimmt; bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt es in Nadeln. Das Orcin löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung reagirt neutral, giebt mit Eisenchlorid einen dunkelrothen Niederschlag, mit salpetersaurem Silber und Ammoniak einen Niederschlag, der beim Kochen mit der Flüssigkeit metallisches Silber abscheidet, und mit Bleiessig einen weissen Niederschlag, $C_7H_6Pb_2O_2 + Pb_2O$.

Die Lösung des Orcins in Salpetersäure wird beim Erhitzen roth und liefert zuerst harzige Flocken, zuletzt Oxalsäure, in kalter concentrirter Salpetersäure löst es sich mit blutrother Farbe und Wasser fällt eine rothe, amorphe Substanz, die sich in Ammoniak mit kirschrother Farbe löst. Beim Erhitzen mit chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure bildet sich ein brauner Niederschlag; wenig Chlorkalk färbt es anfangs purpurroth, später gelb. Chlor und Brom verwandeln das Orcin in Substitutionsproducte. — Trocknes Orcin bleibt an ammoniakhaltiger Luft unverändert, ist aber noch Wasser zugegen, so werden Sauerstoff und Ammoniak aufgenommen, es färbt sich braun und violett und verwandelt sich in Orcein.

Orcin verbindet sich mit Schwefelsäureanhydrid unter Geräusch, verkohlt zum Theil und bildet Bisulfoorcinsäure, $C_7H_8S_2O_8$ (Hesse l. c.); auch beim Erwärmen der Lösung des Orcins in concentrirter Schwefelsäure auf 60⁰ bis 80⁰ entsteht diese Verbindung. — Die schwarze Flüssigkeit wird mit Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Blei in der Kälte gesättigt und das Filtrat im Wasserbade verdunstet; es krystallisirt zuerst Orcin heraus, das durch Schütteln mit Aether entfernt wird, worauf der Rückstand in kochendem Wasser gelöst, mit kohlensaurem Blei neutralisirt und heiss filtrirt wird. Beim Erkalten scheidet sich zuerst ein scheinbar amorphes Pulver, basisch bisulfoorcinsaures Blei, $C_7H_6Pb_2S_2O_8, 2PbHO$ (bei 100⁰ getrocknet), ab; es besteht aus rectangulären Blättchen, von bräunlicher Farbe und Perlmutterglanz, die sich kaum in kochendem Wasser, leicht auf Zusatz von Essigsäure lösen; die Mutterlauge scheidet beim Verdunsten im Exsic-

cator ein weisses, sandiges Pulver aus, $C_7H_6Pb_2S_2O_8, PbHO + 3H_2O$, das aus mikroskopischen farblosen Prismen besteht und von kochendem Wasser zersetzt wird; die Mutterlauge dieses Salzes endlich ist noch bleihaltig und liefert beim Verdunsten im Exsiccator eine amorphe, spröde Masse, die an der Luft zerfliesst. — Das Bariumsalz der Bisulfoorcinsäure bildet farblose, in Wasser leicht, in Alkohol schwerer lösliche kleine Prismen. — Die Salze dieser Säure werden von Eisenchlorid purpurviolett gefärbt.

Chlororcin, ($C_7H_5Cl_3O_2$?) (Schunck, Ann. 54, 271). — Ueber Orcin wird trocknes Chlor geleitet und die zuerst geschmolzene, später krystallinisch erstarrende Masse aus heissem Wasser oder Weingeist umkrystallisirt. — Weisse Nadeln, die bei etwa 59° schmelzen, beim Erhitzen sich theilweise unzersetzt verflüchtigen, beim Kochen ihrer wässrigen Lösung mit salpetersaurem Silber Chlorsilber abscheiden, nach längerem Kochen mit Alkalien aber durch Säuren wieder unverändert gefällt werden.

Tribromorcin, $C_7H_5Br_3O_2$ (Stenhouse, Ann. 68, 96. Laurent und Gerhardt, Journ. f. prakt. Chem. 45, 304). — Brom lässt man auf trocknes Orcin oder Orcinlösung einwirken und reinigt die Krystallmasse durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist. — Lange weisse Nadeln, die bei 98° schmelzen und beim Erkalten wieder krystallinisch erstarren, bei der Destillation ein farbloses, beim Erkalten theilweise krystallinisch erstarrendes Oel liefern, nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich sind und mit Kalilauge eine braune Lösung geben, aus der Salzsäure ein gelbes Harz fällt.

Stearinsäure-Orcin (Berthelot, Ann. 112, 362). — Orcin wird mit Stearinsäure mehrere Stunden auf 250° erhitzt und das Product durch Behandeln mit kochendem Wasser, gelöschtem Kalk und Aether vom freien Orcin und freier Stearinsäure befreit. — Die Stearinsäureverbindung ist eine neutrale, wachsartige Substanz, löslich in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff, verflüchtigt sich beim Erhitzen im Röhrchen ohne Rückstand und röthet sich in ammoniakhaltiger Luft.

Orcein. — Es ist das Product, welches sich bei gleichzeitiger Einwirkung des Ammoniaks und Sauerstoffs auf feuchtes Orcin bildet; vielleicht ist die Zusammensetzung $C_7H_7NO_3$ und bildet es sich nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Orcin.}}{C_7H_8O_2} + NH_3 + 3O = \underset{\text{Orcein.}}{C_7H_7NO_3} + 2H_2O.$$

(Gerhardt.)

Das Orcein wurde vorzüglich untersucht von Robiquet (Ann. 15, 289), Heeren (Schweigg. Journ. 59, 336), Dumas (Ann. 27, 145) und Kane (Ann. 39, 38).

Feuchtes Orcin lässt man 24 Stunden in ammoniakhaltiger Luft stehen, erwärmt die braune Masse zuletzt bis auf 100° zur Entfernung des Ammoniaks, löst in Wasser und fällt mit Essigsäure; der braune Niederschlag wird mit kaltem Wasser gewaschen.

Das Orcein ist ein braunes, unkrystallinisches Pulver, das sich wenig in Wasser löst und daraus durch neutrale Salze wieder gefällt wird, sich leicht mit scharlachrother Farbe in Weingeist löst, woraus es Wasser wieder abscheidet, von Aether kaum, von Alkalien leicht mit purpurrother Farbe gelöst wird; auch aus diesen Lösungen scheidet

Kochsalz es wieder ab. — Beim Erwärmen und beim Kochen mit Kali liefert das Orcein ammoniakalische Dämpfe. — Die ammoniakalische Lösung des Orceins wird von Salzsäure und Zink entfärbt, nimmt jedoch an der Luft die rothe Farbe wieder an; Ammoniak bringt in der entfärbten Lösung einen weissen an der Luft roth werdenden Niederschlag hervor. Auch Schwefelwasserstoff entfärbt das Orcein und die mit Schwefelwasserstoff zersetzte Orceinbleiverbindung giebt mit Weingeist eine farblose, auf Zusatz von Ammoniak violett werdende Lösung. — Chlor bildet mit dem in Wasser vertheilten Orcein eine gelbbraune Substanz (Chlororcein), die in Alkohol und Aether, aber nicht in Wasser löslich ist. — Die alkalischen Lösungen des Orceins geben mit Metallsalzen Niederschläge.

Betaorcin, $\text{Є}_8H_{10}\Theta_2$. — Von Stenhouse 1848 (Ann. 68, 104) entdeckt. Es wird aus der Usninsäure durch trockne Destillation und Kochen mit Säuren und Alkalien abgeschieden. — Usninsäure wird der trocknen Destillation unterworfen, wobei ein Theil des Betaorcins in grossen Krystallen sublimirt, ein anderer aus dem harzigen Destillat durch Auskochen desselben mit Wasser und Verdunsten des wässrigen Auszugs zum Syrup in braunen Krystallen erhalten wird, die man durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle reinigt. — Weniger vortheilhaft kocht man Usninsäure mit Kalk oder Baryt, leitet Kohlensäure hindurch, dampft das Filtrat zur Trockne und entzieht dem Rückstande mit Aether das Betaorcin.

Es krystallisirt in glänzenden, schwach süss schmeckenden Säulen, löst sich leicht in Weingeist, Aether und kochendem Wasser, weniger als Orcin in kaltem Wasser, schmilzt bei 109° und sublimirt vollständig unter Entwickelung stechender Dämpfe. Mit Ammoniak färbt es sich rasch blutroth, mit Alkalien liefert es einen purpurrothen Farbstoff und mit Chlorkalk färbt es sich blutroth. Die weingeistige Lösung giebt mit Bleiessig einen Niederschlag, der sich an der Luft schnell tiefroth färbt.

Orseille. — Man unterscheidet zwei Arten dieses rothen Farbstoffs, orseille de mer, welche aus Flechten der Gattung Roccella, die an den Küsten der Azoren, canarischen Inseln, Cap der guten Hoffnung, Madeira, Sardinien u. s. w. wachsen, und Orseille de terre, welche aus Variola orcina in der Auvergne, Variola dealbata in den Pyrenäen, Lecanora tartarea in Schweden wachsend u. s. w. bereitet wird. — Die gereinigten und zermahlenen Flechten werden mit Wasser, faulem Urin und etwas Kalk der Gährung überlassen; nach 14 Tagen hat die Masse eine schön violette Farbe angenommen und wird in feuchtem Zustande aufbewahrt; der Farbstoff besteht grösstentheils aus Orcein.

Lackmus. — Ueberlässt man die Flechten der gleichzeitigen Einwirkung der Luft, des Ammoniaks und kohlensauren Kaliums, so entsteht eine zuerst rothe, zuletzt blaue Masse, die mit Kreide oder Gyps zu Würfeln geformt den Lackmus ausmacht. — Der Farbstoff des Lackmus ist ursprünglich roth, geht aber mit den Alkalien blaue Verbindungen ein; von dem Farbstoff der Orseille ist er verschieden, denn letzterer bildet mit den Alkalien keine blauen Verbindungen.

In der Orseille und dem Lackmus hat man verschiedene Stoffe angenommen (Kane, Ann. 39, 25), deren Individualität aber noch sicherer festgestellt werden muss.

§. 361. Lecanorsäure, $\text{Є}_{16}H_{14}\Theta_7$. — Sie findet sich in verschiedenen zu den Gattungen Lecanora und Variolaria gehörenden Flech-

ten und wurde von Schunck 1842 entdeckt. (Vergl. Schunck, Ann. 41, 157; 54, 261; 61, 72. Rochleder und Heldt, Ann. 48, 1. Stenhouse, Ann. 68, 61; 70, 218. Strecker, Ann. 68, 113. Laurent und Gerhardt, Journ. f. prakt. Chem. 45, 304.) — Die Flechten werden mit Aether oder weingeistigem Ammoniak oder Kalkmilch ausgezogen, die mit den alkalischen Flüssigkeiten bereiteten Auszüge mit einer Säure gefällt und die Niederschläge aus erwärmtem (nicht kochendem) Weingeist umkrystallisirt. — Die Lecanorsäure krystallisirt in sternförmig vereinigten Nadeln, löst sich in 2500 Th. siedendem Wasser, in 180 Th. kaltem und 5,1 Th. siedendem Alkohol, in 80 Th. kaltem Aether und in Essigsäure, bei trockner Destillation bildet sich Orcin und ein empyreumatisches Oel. Sie löst sich leicht in Kalk- und Barytwasser und beim Kochen dieser Lösungen entsteht zuerst ein orsellinsaures Salz, dann Orcin und ein kohlensaures Salz:

$$\underset{\text{Lecanorsäure.}}{C_{16}H_{14}O_7} + H_2O = 2\,\underset{\text{Orsellinsäure.}}{C_8H_8O_4}; \quad \underset{\text{Orsellinsäure.}}{C_8H_8O_4} = CO_2 + \underset{\text{Orcin.}}{C_7H_8O_2}.$$

Die ammoniakalische Lösung färbt sich roth an der Luft; Chlorkalk färbt die Säure erst roth, dann gelb; Eisenchlorid bringt in der alkoholischen Lösung eine Purpurfarbe hervor. — Concentrirte Schwefelsäure zerlegt sie in der Wärme unter Bildung von Orcin, kochende Salpetersäure oxydirt sie zu Oxalsäure. — Beim Kochen der weingeistigen Lösung oder wenn durch dieselbe Salzsäure geleitet wird, entsteht Orsellinsäureäther.

Lecanorsaures Barium, $C_{16}H_{13}BaO_7$. — Durch die Lösung der Lecanorsäure in Barytwasser wird Kohlensäure geleitet und der Niederschlag mit Weingeist ausgekocht, welcher dann das Bariumsalz in kleinen sternförmig gruppirten Nadeln abscheidet. — Das Calciumsalz scheidet sich auf Zusatz von Chlorcalcium zur ammoniakalischen Lösung der Säure gelatinös ab.

Orsellinsäure, $C_8H_8O_4$ (Literatur vergl. Lecanorsäure; ferner Hesse, Ann. 117, 311). — Die neutrale Lösung der Lecanorsäure in Kalkwasser wird kurze Zeit gekocht und mit Salzsäure die Orsellinsäure gefällt; wird zu lange erhitzt, so zerlegt sich die Orsellinsäure weiter in Kohlensäure und Orcin. — Erythrin zerlegt sich beim Kochen mit wenig Natronlauge in Picroerythrin und Orsellinsäure.

Die Orsellinsäure scheidet sich aus Alkohol in farblosen krystallinischen Massen, aus Essigsäure in sternförmig gruppirten Nadeln ab, löst sich leichter in Wasser als die Lecanorsäure und ist auch in Aether löslich; die Lösung reagirt sauer und giebt mit Eisenchlorid eine purpurviolette Färbung, welche durch Säuren aufgehoben, durch Salmiak nicht verändert wird; die ammoniakalische Lösung röthet sich an der Luft und Chlorkalk färbt die Säure vorübergehend rothbraun oder violett. Die Orsellinsäure schmilzt bei 176° und zerfällt dabei unter heftigem Schäumen in Kohlensäure und Orcin. Brom wird ohne Gasentwickelung von der Orsellinsäure absorbirt, bei Anwendung überschüssigen Broms entsteht neben einer harzigen Substanz Tribromorcin.

Orsellinsaures Barium, $C_8H_7BaO_4$. — In Wasser und Alkohol leicht lösliche vierseitige Prismen, die sich bei 100° schon zersetzen.

Orsellinsäure-Methyläther, $C_8H_7(CH_3)O_4$, entsteht bei mehrstündigem Kochen der Lecanorsäure mit Holzgeist, krystallisirt

aus heissem Wasser in seideglänzenden Nadeln, verflüchtigt sich unzersetzt und ist in Wasser leichter löslich als der Aethyläther.

Orsellinsäure-Aethyläther, $\text{Є}_8H_7(\text{Є}_2H_5)\Theta_4$. — Die mehrere Stunden gekochte weingeistige Lösung der Lecanorsäure scheidet beim Erkalten Krystalle dieses Aethers ab; Erythrin wird ebenso behandelt, die Lösung dann concentrirt und mit Wasser vermischt, worauf sich der Orsellinsäure-Aethyläther abscheidet. Er wird durch Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist oder Essigsäure und mit Thierkohle gereinigt. — Dünne Blättchen oder lange spröde Nadeln, kaum in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und den heissen Säuren löslich, bei 132° schmelzend, bei 127°,5 krystallinisch erstarrend und unzersetzt sublimirbar. Beim Kochen mit Kalkmilch bleibt er bei dem Ungelösten und kann demselben erst nach Zusatz von Salzsäure mit Weingeist entzogen werden. Die kalische Lösung bräunt sich an der Luft, die ammoniakalische nimmt eine rothe Färbung an und beim Kochen mit Alkalien entstehen Orcin und Kohlensäure. — Chlor in Wasser geleitet, auf welchem sich eine ätherische Lösung des Orsellinsäureäthers befindet, bis die Flüssigkeit stark nach Chlor riecht, liefert Bichlororsellinsäure-Aethyläther, $\text{Є}_{10}H_{10}Cl_2\Theta_4$, der aus heissem Alkohol in haarfeinen, seideglänzenden Prismen anschiesst, sich auch in Aether löst, bei 162° schmilzt und bei 159°,5 krystallinisch erstarrt. — Bibromorsellinsäure-Aethyläther, $\text{Є}_{10}H_{10}Br_2\Theta_4$, wird wie vorige Verbindung mit Brom dargestellt, bildet dünne Prismen, die bei 144° schmelzen und bei 138° erstarren, in alkoholischer Lösung sauer reagiren, bei anhaltendem Kochen mit Barytwasser kohlensaures Barium und eine kein Orcin enthaltende braune Flüssigkeit bilden und mit alkoholischer Bleizuckerlösung einen weissen amorphen Niederschlag, $\text{Є}_{10}H_8Br_2Pb_2\Theta_4$, geben.

Aus der bei Darstellung des Bibromorsellinsäure-Aethyläthers gewonnenen Mutterlauge erhält man citronengelbe, bei 136° schmelzende Prismen von derselben Zusammensetzung.

Der Orsellinsäureäther wird bei Behandlung mit concentrirter Salpetersäure, deren Einwirkung man bald durch Zusatz von Wasser unterbricht, in eine Verbindung $\text{Є}_8H_{10}\Theta_6$ verwandelt. Der aus der verdünnten salpetersauren Lösung nach einigen Tagen abgesetzte Niederschlag wird in Weingeist gelöst; es setzen sich aus dieser Lösung wieder nach einigen Tagen Krystalle ab, die man in heisser verdünnter Essigsäure aufnimmt und daraus in citronengelben Krystallen gewinnt; sie schmelzen bei etwa 60°, geben mit unterchlorigsaurem Natrium eine blutrothe Färbung und werden in alkoholischer, neutral reagirender Lösung von Eisenchlorid braunroth gefärbt (Hesse). — Die wässrige Lösung des Orsellinsäureäthers giebt nach mehrstündigem Stehen an der Luft und Verdunsten im Vacuum eine halbflüssige, braunrothe Masse, die sich nach mehreren Monaten an der Luft in eine wenig gefärbte krystallinische Masse verwandelt, Telerythrine, $\text{Є}_8H_8\Theta_7$ (?); es ist leicht in Wasser, wenig in Alkohol, nicht in Aether löslich, reagirt neutral, fällt basisch essigsaures Blei und färbt sich in ammoniakalischer Lösung allmälig weinroth (Kane, Ann. 39, 36).

§. 362. Parellsäure, $\text{Є}_9H_6\Theta_4$ (?). — Nach Schunck (Ann. 54, 274) kommt sie zuweilen mit der Lecanorsäure in der Lecanora Parella vor. — Der weingeistige Auszug der Flechte wird einige Zeit gekocht, verdunstet, mit kochendem Wasser dem Rückstande Orsellinsäureäther entzogen und die ungelöst bleibende Parellsäure aus Alkohol umkrystallisirt. — Man kann

auch die Lösung beider Säuren mit Barytwasser behandeln, sogleich die Lösung von lecanorsaurem Barium abfiltriren und das ungelöst bleibende parellsaure Barium mit Salzsäure zerlegen. — Beim langsamen Verdunsten einer alkoholischen Lösung bilden sich kleine, schwere, stark glänzende Krystalle, ($C_9H_6O_4 + H_2O$), beim Abkühlen der heiss gesättigten Lösung weisse, sternförmig gruppirte Nadeln ($2[C_9H_6O_4] + H_2O$), in Aether sind sie leicht, in heissem Wasser schwer löslich; sie verlieren bei 100° das Krystallwasser, schmelzen in höherer Temperatur und liefern dann ein Oel, das oft krystallinisch erstarrt. Die alkoholische Lösung schmeckt bitter, reagirt sauer und ändert sich nicht bei anhaltendem Kochen; die wässrige Lösung färbt sich bei anhaltendem Kochen gelb und lässt beim Verdunsten eine gelbe, nicht krystallisirbare Substanz. In Alkalien schwillt die Parellsäure auf, löst sich allmälig und wird durch Säuren wieder gefällt; kocht man die kalische Lösung einige Zeit, so scheiden Säuren keine Parellsäure mehr ab, aber nach längerer Zeit bilden sich kleine glänzende Krystalle, die in kochendem Wasser erst schmelzen, darauf sich lösen und auch in Weingeist löslich sind. Gegen Barytwasser verhält sich die Parellsäure ähnlich. — Die ammoniakalische Lösung liefert beim Verdunsten unveränderte Parellsäure und auf Zusatz von Chlorbarium kleine Nadeln von parellsaurem Barium, welches in warmem Barytwasser löslich ist und beim Kochen der Lösung kohlensaures Barium abscheidet.

§. 363. Erythrin, $C_{28}H_{30}O_{14} + 2H_2O$. — Es wurde von Heeren (Schweigg. Journ. 59, 313) in Roccella tinctoria (var. fuciformis) entdeckt und von Kane (Ann. 39, 25), Schunck (Ann. 61, 69), Stenhouse (Ann. 68, 72) und Hesse (Ann. 117, 304) untersucht. — Die Flechte wird mit kalter Kalkmilch ausgezogen, durch die gelbe Lösung rasch Kohlensäure geleitet, der Niederschlag mit Alkohol gelinde erwärmt und die Lösung nach der Behandlung mit Thierkohle und Filtration mit so viel heissem Wasser versetzt, dass eine bleibende Trübung entsteht; beim Erkalten scheidet sich das Erythrin dann fast vollständig ab. — Das Erythrin besteht aus weissen, kugeligen Massen, die sich in 240 Th. kochendem Wasser, leicht in Alkohol, ziemlich schwer in Aether lösen, bei 100° das Krystallwasser verlieren, bei 137° schmelzen und wieder krystallinisch erstarren, etwas über 200° sich bräunen und geringe Mengen Kohlensäure entwickeln. Die alkoholische Lösung reagirt neutral, färbt sich mit wenig Eisenchlorid purpurviolett und giebt mit basisch essigsaurem Blei einen Niederschlag. Aus der Magnesialösung des Erythrins fällt Bleizucker amorphes $C_{28}H_{26}Pb_4O_{14} + 2H_2O$. In concentrirter Schwefelsäure ist das Erythrin löslich und wird durch Wasser wieder unverändert gefällt, auch in concentrirter Salzsäure oder Salpetersäure löst es sich auf; die Lösung in kalt gehaltener Salpetersäure giebt auf Zusatz von Wasser einen gelben, in Alkohol löslichen Niederschlag, beim Erhitzen der salpetersauren Lösung bildet sich Oxalsäure.

Das Erythrin zerlegt sich beim Kochen mit Wasser, Weingeist und Alkalien nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Erythrin.}}{C_{28}H_{30}O_{14}} + H_2O = \underset{\text{Picroerythrin.}}{C_{12}H_{16}O_7} + \underset{\text{Orsellinsäure.}}{2C_8H_8O_4}.$$

Bei Anwendung von Alkohol bildet sich sogleich Orsellinsäureäther. — In kalter Natronlauge löst sich das Erythrin leicht und wird nach einigen Minuten durch Kohlensäure unverändert wieder gefällt; das in Wasser suspendirte Erythrin bildet beim Anrühren mit Kalk oder Magnesia alkalisch reagirende Flüssigkeiten, die von Kohlensäure vollständig ausgefällt werden, nach einigen Tagen aber auf Zusatz von Salzsäure kein Erythrin mehr abscheiden und sich in kurzer Zeit beim Erhitzen auf 80⁰ zersetzen. — Erhitzt man die Erythrinkalklösung nur so lange, bis sich kohlensaures Calcium (von der Zersetzung der Orsellinsäure herrührend) anfängt auszuscheiden, oder löst man feuchtes Erythrin in wenig warmer Natronlauge, so fällen Säuren ein Erythrin, welches im Aeussern und der Zusammensetzung vollkommen dem oben beschriebenen Erythrin gleicht, auch bei 137⁰ schmilzt, aber bei dieser Temperatur sich schon unter starker Kohlensäureentwickelung zersetzt; dieselbe Modification des Erythrins entsteht beim Umkrystallisiren desselben aus heisser verdünnter Salzsäure.

Brom zu dem mit wasserhaltigem Aether übergossenen Erythrin gefügt bildet Quadribromerythrin, $C_{28}H_{26}Br_4O_{14} + 2H_2O$, das weisse kugelige Krystallaggregate bildet; es löst sich wenig in kaltem Aether, mehr in Weingeist, kaum in Wasser, verliert bei 100⁰ das Krystallwasser, wird etwas darüber weich und ist bei 139⁰ geschmolzen; die alkoholische Lösung reagirt sauer, giebt mit Bleizucker einen Niederschlag und wird von Eisenchlorid purpurviolett gefärbt. Kochender Alkohol zerlegt es ziemlich schnell in gebromtes Picroerythrin und gebromten Orsellinsäureäther.

Picroerythrin, $C_{12}H_{16}O_7 + H_2O$. — Es wurde im unreinen Zustande von Heeren (Erythrinbitter) und Kane (Amarythrin) beschrieben, reiner dargestellt und untersucht von Schunck (Ann. 61, 75), Stenhouse (Ann. 68, 76) und Hesse (Ann. 117, 320). — Dieses Zersetzungsproduct des Erythrins erhält man am leichtesten daraus durch Kochen mit Alkohol, Verdampfen des Alkohols, Vermischen des Rückstandes mit Wasser zur Fällung des Orsellinsäureäthers und Abdampfen der von diesem getrennten Mutterlauge im Wasserbad; die nach einiger Zeit krystallinisch erstarrte Masse wird zwischen Papier gepresst, mit Aether geschüttelt und das darin Unlösliche aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. — Das Picroerythrin bildet sternförmig gruppirte Nadeln, die an der Luft verwittern oder haufenförmige Krystallmassen, die wasserfrei sind; es löst sich leicht in heissem Wasser und in Alkohol, wenig in Aether, schmilzt bei 158⁰ und erstarrt wieder krystallinisch. Die wässrige Lösung reagirt sauer, ist optisch unwirksam, giebt mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung einen amorphen Niederschlag, reducirt nicht die Fehling'sche Kupferlösung und giebt mit Eisenchlorid eine purpurviolette Färbung, die von Säure aber nicht von Salmiak aufgehoben wird. Die ammoniakalische Lösung färbt sich roth an der Luft.

Das Picroerythrin zerlegt sich beim Kochen mit Barytwasser nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Picroerythrin.}}{C_{12}H_{16}O_7} + H_2O = \underset{\text{Orcin.}}{C_7H_8O_2} + CO_2 + \underset{\text{Erythromannit (§. 296).}}{C_4H_{10}O_4}.$$

Emulsin bewirkt bei 40° diese Zersetzung nicht; Kalihydrat entwickelt bei 240° Wasserstoff und im Rückstande finden sich Essigsäure, Kohlensäure, Orcin und geringe Mengen eines Harzes. Brom verwandelt das mit Aether übergossene Picroerythrin in Bibrompicroerythrin, $C_{12}H_{14}Br_2O_7$, ein blassgelber Firniss, leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in kochendem Wasser und daraus beim Erkalten in kleinen Oeltröpfchen sich abscheidend; es wird beim Erhitzen dünnflüssig, schmeckt pfefferartig, röthet Lackmus, giebt mit alkoholischer Bleizuckerlösung einen gelblichweissen Niederschlag und wird durch Eisenchlorid purpurviolett gefärbt. — Beim Kochen mit Kalkhydrat wird es zersetzt.

§. 364. Evernsäure, $C_{17}H_{16}O_7$. — Von Stenhouse (Ann. 68, 83) und Hesse (Ann. 117, 297) aus der Evernia prunastri dargestellt. — Die Flechte wird mit Kalkmilch ausgezogen, der gelbe filtrirte Auszug mit Salzsäure gefällt und der Niederschlag entweder mit heissem verdünntem Alkohol ausgezogen oder nach dem Trocknen mit Aether behandelt; gereinigt wird die Evernsäure, welche beim Verdunsten dieser Auszüge zurückbleibt, durch Umkrystallisiren aus warmem Weingeist unter Zusatz von Thierkohle. — Die Evernsäure bildet weisse, kugelige Krystallaggregate, die bei etwa 164° schmelzen, bei trockner Destillation Orcin und empyreumatische Oele liefern, sich leicht in Alkohol und Aether, wenig in kaltem Wasser lösen. Die ammoniakalische Lösung der Evernsäure röthet sich an der Luft. Beim Kochen mit Alkalien zerlegt sie sich in Everninsäure, Orcin und Kohlensäure:

$$\underset{\text{Evernsäure.}}{C_{17}H_{16}O_7} + H_2O = \underset{\text{Everninsäure.}}{C_9H_{10}O_4} + \underset{\text{Orcin.}}{C_7H_8O_2} + CO_2.$$

Beim Kochen mit absolutem Alkohol bilden sich Everninsäureäther, Orcin und ein gelbes Harz.

Evernsaures Kalium, $C_{17}H_{15}KO_7$, wird in kleinen seideglänzenden Nadeln erhalten, wenn man durch die Lösung der Evernsäure in überschüssigem Kali Kohlensäure leitet.

Evernsaures Barium, $2(C_{17}H_{15}BaO_7) + H_2O$. — Die Säure wird mit Barytwasser zerrieben, Kohlensäure durch die Lösung geleitet und der Niederschlag mit warmem verdünntem Alkohol ausgezogen; die Lösung liefert beim Verdunsten über Schwefelsäure kleine, schwere Krystallaggregate.

Everninsäure, $C_9H_{10}O_4$ (Stenhouse, Hesse l. c.). — Die an Evernsäure reiche Flechte wird mit Wasser ausgekocht, der Auszug auf ein kleines Volum verdunstet, filtrirt und mit Salzsäure vermischt; die abgeschiedene Everninsäure kann durch Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist unter Zusatz von Thierkohle gereinigt werden. — Sie kann auch durch Kochen der Evernsäure mit Barytwasser und Fällen des Filtrats mit Essigsäure gewonnen werden. — Die Everninsäure bildet der Benzoesäure ähnliche Krystalle, schmilzt bei 157°, liefert in höherer Temperatur ein farbloses Sublimat, löst sich leicht in Alkohol, Aether und kochendem Wasser, weniger leicht in Benzol und kaum in kaltem Wasser; die wässrige Lösung reagirt sauer und wird von Eisenchlorid violett gefärbt. — Concentrirte Schwefelsäure löst die Everninsäure leicht. Die ammoniakalische Lösung der Säure röthet sich an der Luft. — Ever-

ninsaures Barium, $C_9H_9BaO_4 + H_2O$. Durch die mit Barytwasser gekochte Lösung der Evernsäure wird Kohlensäure geleitet, das Filtrat verdunstet, der Rückstand mit Aether von Orcin befreit und das Ungelöste aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt; lange, vierseitige, fächerförmig vereinigte Prismen. — Everninsaures Silber, $C_9H_9AgO_4$, ist ein weisser Niederschlag.

Everninsäure-Aethyläther, $C_9H_9(C_2H_5)O_4$. — Evernsäure wird 8 bis 10 Stunden mit absolutem Alkohol gekocht, die Lösung verdunstet, der Rückstand mit kaltem Wasser vom Orcin befreit und der Everninsäureäther durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist mit Thierkohle von einer harzigen Materie gereinigt. — Er krystallisirt in langen farblosen Prismen, die leicht in Alkohol und Aether, nicht in Wasser löslich sind, bei 56° schmelzen, sich nicht in Ammoniak, leicht in Kali lösen.

Concentrirte Salpetersäure löst die Everninsäure in gelinder Wärme mit bräunlichgelber Farbe unter Bildung von Oxalsäure und einer neuen Säure, Evernitinsäure, $C_9H_9(NO_2)_3O_2$(?). Man vermischt nach erfolgter Lösung die Säure mit kaltem Wasser, bringt nach der Neutralisation mit Soda im Wasserbade zur Trockne, kocht mit Alkohol aus, entfernt aus dem Filtrat den Alkohol durch Destillation, filtrirt nach einiger Zeit von einer abgeschiedenen amorphen Substanz und versetzt mit Salpetersäure; es setzen sich bald blassgelbe, der Styphninsäure gleichende Krystalle der Evernitinsäure ab. — Blassgelbe, lange, haarfeine Prismen, die sich etwa in 1000 Th. Wasser von 25°, mehr in kochendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und den Alkalien lösen, beim Erhitzen schmelzen und bei schnellem Erhitzen verpuffen. Aus der heissen wässrigen Lösung scheidet sich die Säure in bald erstarrenden Oeltropfen ab; die kalte wässrige Lösung schmeckt adstringirend, reagirt aber nicht sauer. — Das Kaliumsalz, $C_9H_7K_2(NO_2)_3O_2 + 2H_2O$, bildet orangerothe Nadeln, die sich in Wasser und Alkohol mit gelber Farbe lösen, beim Erhitzen heftig verpuffen und mit neutralem und basisch essigsaurem Blei gelbe Niederschläge geben. — Das Bariumsalz bildet ziemlich lösliche, bräunlichgelbe Nadeln.

Gyrophorsäure. — In der Lecanora tartarea und Gyrophora pustulata wurde von Stenhouse (Ann. 70, 218) auf bekannte Weise (Ausziehen mit Kalkwasser, Fällen mit Salzsäure, Umkrystallisiren aus warmem Weingeist) eine mit der Evernsäure gleich zusammengesetzte Säure abgeschieden, die wahrscheinlich (Gerhardt, Traité 3, 808) mit letzterer identisch ist. — Kleine, weisse, farblose Krystalle, kaum in Wasser, schwer in Alkohol und Aether, kaum in kaltem wässrigem Ammoniak löslich und beim Stehen mit Ammoniak an der Luft eine rothe Färbung gebend; die alkoholische Lösung reagirt nicht auf Lackmus und wird bei Zusatz der geringsten Menge eines Alkalis alkalisch. Beim Kochen mit einem Ueberschuss an Alkali entstehen Kohlensäure und Orcin, mit weniger Alkali eine intermediäre Säure (Everninsäure?) und mit Alkohol ein Aether dieser Säure.

§. 365. Usninsäure, $C_{18}H_{18}O_7$. — Sie wurde 1843 von Knop (Ann. 49, 103) in Usnea florida, U. hirta, U. plicata, von Rochleder und Heldt (Ann. 48, 1) in Usnea barbata, Cladonia rangiferina, Parmelia furfuracea, Ramalina calicaris entdeckt. Nach Stenhouse (Ann. 68, 97) findet sie sich auch neben der Evernsäure in Evernia Prunastri und einigen Ramalinaarten und das von Thomson (Ann. 53, 252) aus der Parmelia parietina dargestellte Parietin scheint nur Usninsäure zu sein; zuletzt ist sie von Hesse (Ann. 117, 343) untersucht. Eine der genannten Flechten wird mit Aether extrahirt, oder mit Kalkmilch ausgezogen und der Auszug mit Salzsäure versetzt, der Niederschlag mit Alkohol ausgezogen und das darin Unlösliche in kochender Essigsäure gelöst, woraus sich beim Erkalten die Usninsäure abscheidet. — Dünne schwefelgelbe Nadeln, die aus der Ramalina calicaris gewonnen bei 203° (α-Usninsäure,

Hesse), aus der Cladonia rangiferina erhalten bei 175⁰ schmelzen (β-Usninsäure, Hesse); in höherer Temperatur treten Betaorcin und ein empyreumatisches Oel auf. Die Usninsäure wird nicht von Wasser befeuchtet, löst sich wenig in heissem gewöhnlichem Alkohol, leicht in kochendem Aether und Terpentinöl, diese Lösungen werden von Eisenchlorid und unterchlorigsaurem Natrium nicht gefärbt; sie wird von concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe gelöst, von heisser Salpetersäure in ein gelbes Harz verwandelt. Alkalien lösen die Usninsäure leicht und bei überschüssigem Alkali färben sich die Lösungen an der Luft zuerst carmoisinroth, zuletzt schwarz und unter den Zersetzungsproducten findet sich Betaorcin.

Usninsaures Kalium, $C_{18}H_{17}KO_7 + 3H_2O$; es scheidet sich aus der heiss gesättigten Lösung der Usninsäure in kohlensaurem Kalium ab und bildet nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol weisse Krystallblätter, die bei 130⁰ das Krystallwasser verlieren. — Usninsaures Barium, $C_{18}H_{17}BaO_7 + H_2O$ (?). Aus Weingeist setzt es sich beim Verdunsten in gelblichweissen Krystallkrusten, aus heissem Wasser scheidet es sich beim Erkalten in weissen, seideglänzenden Nadeln mit mehr Krystallwasser ab. — Usninsaures Kupfer, $C_{18}H_{17}CuO_7$, ist ein grüner Niederschlag.

§. 366. Chrysophansäure, $C_{14}H_{10}O_4$. — Sie findet sich im Rhabarber und wurde daraus zuerst im reinen Zustande von Schlossberger und Döpping (Ann. 50, 215) dargestellt; ferner wurde sie aus der Parmelia parietina von Rochleder und Heldt (Ann. 48, 12) gewonnen und die Identität derselben mit dem Rumicin (aus der Wurzel von Rumex obtusifolius) von Thann (Ann. 107, 324) nachgewiesen. — Gepulverter Rhabarber wird mit Weingeist (80 Proc.) extrahirt, der Auszug verdunstet, der Rückstand mit wenig Alkohol wieder ausgezogen und aus der Lösung mit Aether ein Harz gefällt; die beim Verdunsten der Lösung anschiessende Chrysophansäure wird durch Umkrystallisiren aus heissem absolutem Alkohol gereinigt. — Die gepulverte Rhabarberwurzel (auch die, welche schon zur Darstellung der Rhabarbertinctur gedient hat) wird mit Benzol ausgezogen und der beim Abdestilliren des Benzols bleibende Rückstand mehrere Mal aus demselben Lösungsmittel oder Alkohol umkrystallisirt (H. Müller und Warren de la Rue, Journ. f. prakt. Chem. 73, 443). — Die Parmelia parietina wird in der Kälte mit alkoholischer Kalilösung behandelt, das Filtrat mit Essigsäure gefällt, der Niederschlag nach dem Waschen mit Wasser wieder in alkoholischer Kalilösung aufgenommen, mit Salzsäure gefällt und aus kochendem absolutem Alkohol umkrystallisirt. — Die Chrysophansäure krystallisirt in goldgelben, metallisch glänzenden, sternförmig gruppirten Nadeln oder sechsseitigen Blättchen, die sich kaum in Wasser, in 224 Th. kochendem, 1125 Th. kaltem Alkohol, leicht in Aether, Benzol und krystallisirbarer Essigsäure lösen, bei 162⁰ schmelzen und in höherer Temperatur theilweise sublimiren. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich ohne Zersetzung und wird durch Wasser wieder gefällt, verdünnte Salpetersäure scheint ohne Einwirkung, concentrirte verwandelt sie in eine rothe Materie, Alkalien lösen sie mit schön rother Farbe und die Lösungen färben sich beim Abdampfen blau, beim Schmelzen mit Kalihydrat entwickelt sich Wasserstoff und Säuren entwickeln einen stinkenden Geruch (Valeriansäure und Capronsäure?) aus der Schmelze. Die rothe kalische Lösung der Chrysophansäure mit Traubenzucker in einem verschlossenen

Gefässe stehen gelassen färbt sich bräunlichgelb und der etwa vorhandene Niederschlag löst sich auf; beim Stehen an der Luft bilden sich die ursprüngliche Färbung und der Niederschlag wieder. — Die Verbindungen mit Barium und Blei werden schon durch die Kohlensäure der Luft zersetzt. Beim Vermischen weingeistiger Lösungen der Chrysophansäure und des basisch essigsauren Bleies entsteht ein weisser Niederschlag, der sich beim Kochen löst unter Abscheidung carmoisinrother, leicht veränderlicher Flocken.

Nach H. Müller und Warren de la Rue (l. c.) zieht Benzol aus der Rhabarberwurzel zugleich mit der Chrysophansäure eine Substanz, Emodin ($C_{40}H_{30}O_{13}$?), die aus heisser krystallisirbarer Essigsäure in langen, spröden, orangefarbenen bis rothen, concentrisch gruppirten Prismen krystallisirt, in Benzol schwerer, in Alkohol und Essigsäure leichter löslich ist, als die Chrysophansäure, erst über 250° schmilzt und dabei in geringer Menge sublimirt.

§. 367. Vulpinsäure, $C_{19}H_{14}O_5$. — Sie findet sich in Cetraria vulpina (Möller und Strecker, Ann. 113, 56). — Man übergiesst 1 Th. der Flechte mit 20 Th. lauwarmem Wasser, fügt etwas Kalkmilch hinzu, colirt nach 6 Stunden und behandelt den Rückstand noch einmal mit der halben Menge Kalkmilch; die vereinigten Auszüge fällt man mit Salzsäure, wäscht den wesentlich aus Vulpinsäure bestehenden Niederschlag mit kaltem Wasser und reinigt sie durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder Aether. — Die Vulpinsäure krystallisirt aus heisser ätherischer Lösung beim Erkalten in gelben Nadeln, beim freiwilligen Verdunsten in grösseren, gut ausgebildeten Krystallen, löst sich nicht in Wasser, wenig in kochendem Weingeist, leichter in Aether und besonders in Chloroform, schmilzt über 100°, erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen unter Bildung eines gelben Rauchs, der sich theils als gelbes Pulver, theils in braunen Tropfen absetzt. Die Salze der Vulpinsäure mit den Alkalien und alkalischen Erden sind löslich und krystallinisch, die der schweren Metalle Niederschläge. — Vulpinsaures Kalium, $C_{19}H_{13}KO_5 + H_2O$. Hellgelbe, nadelförmige, in Wasser und Alkohol ziemlich schwer lösliche Krystalle. — Vulpinsaures Barium, $2(C_{19}H_{13}BaO_5) + 7H_2O$, krystallisirt aus Wasser in hellgelben Nadeln. — Vulpinsaures Silber, $C_{19}H_{13}AgO_5$, ist ein gelber Niederschlag, den salpetersaures Silber in der Lösung des Kaliumsalzes hervorbringt.

Die Vulpinsäure zerlegt sich beim Kochen mit Barythydrat in Oxalsäure, α-Toluylsäure und Holzgeist:

$$C_{19}H_{14}O_5 + 4H_2O = \underset{\text{Oxalsäure.}}{C_2H_2O_4} + 2\underset{\alpha\text{-Toluylsäure.}}{C_8H_8O_2} + \underset{\text{Holzgeist.}}{CH_4O}.$$

Beim Kochen mit verdünnter Kalilauge tritt Zerlegung nach der folgenden Gleichung ein:

$$C_{19}H_{14}O_5 + 3H_2O = \underset{\text{Oxatolylsäure.}}{C_{16}H_{16}O_3} + \underset{\text{Holzgeist.}}{CH_4O} + 2\underset{\text{Kohlensäure.}}{CO_2}.$$

§. 368. Cetrarsäure, $C_{18}H_{16}O_8$(?). Von Knop und Schnedermann (Ann. 55, 156) untersucht. Sie findet sich im isländischen Moos (Cetraria islandica). — Die zerschnittene Flechte wird mit starkem

Weingeist übergossen, so dass sie gut benetzt ist, und auf 1 Kilogr. Weingeist 15 Gr. Potasche zugefügt; es wird $^1/_2$ Stunde gekocht, siedendheiss colirt, Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction und das vier- bis fünffache Volum Wasser zugesetzt; der sich abscheidende Niederschlag wird nach dem Auswaschen und Trocknen mit dem acht- bis zehnfachen Gewicht Weingeist (42 bis 45 Proc.) ausgekocht und siedendheiss filtrirt, worauf sich aus dem Filtrat beim Erkalten viel Lichenstearinsäure in kleinen Tafeln abscheidet und das Auskochen des Rückstandes noch mehrmals wiederholt, bis das Herauskrystallisirende nicht mehr aus diesen Tafeln besteht; der Rückstand wird mit Aether, dem etwas flüchtiges Oel zugesetzt ist, ausgewaschen, in heissem concentrirtem Alkohol gelöst und die beim Erkalten herauskrystallisirende Cetrarsäure durch Behandlung mit Thierkohle und Ueberführung in das Kaliumsalz gereinigt. — Die Cetrarsäure bildet haarfeine, glänzendweisse Nadeln, schmeckt rein bitter, ist nicht ohne Zersetzung schmelzbar, löst sich nicht in Wasser, wenig in Aether, den flüchtigen Oelen und kaltem Weingeist, leicht in heissem concentrirtem Weingeist. In Alkalien löst sie sich mit rein gelber Farbe, welche beim Stehen an der Luft in Braun übergeht. Concentrirte Schwefelsäure löst sie langsam mit rother Farbe und Wasser fällt eine humusartige Substanz; Salzsäure färbt sie blau und löst eine geringe Menge; Salpetersäure verwandelt sie in Oxalsäure und ein gelbes Harz. — Die Cetrarsäure zersetzt die kohlensauren Alkalien; ihre Salze sind gelb gefärbt, schmecken unerträglich bitter, sind in Wasser und Alkohol löslich und zersetzen sich beim Verdunsten ihrer Lösungen, sogar wenn dieses im Vacuum geschieht; auf Zusatz von nur halb so viel Salzsäure, als zur vollständigen Zersetzung des Salzes erforderlich, scheiden sich saure Salze in gelatinöser Form ab, die sich beim Trocknen an der Luft nicht bräunen. Die alkoholische Lösung des sauren Kaliumsalzes färbt sich mit Eisenchlorid blutroth und giebt einen rothen Niederschlag. — Cetrarsaures Ammonium ist ein gelbes Pulver, das sich beim Behandeln der Säure mit trocknem Ammoniakgas bildet und in dessen wässriger Lösung mit essigsaurem Blei ein gelber flockiger Niederschlag, $C_{18}H_{14}Pb_2O_8$, entsteht.

Lichenstearinsäure, $C_{14}H_{24}O_3$. — Sie findet sich mit Cetrarsäure im isländischen Moos (Knop und Schnedermann l. c.) und wird durch Auflösen in heissem rectificirtem Steinöl und Umkrystallisiren des beim Erkalten entstehenden Niederschlags aus Alkohol gereinigt (siehe Cetrarsäure).

Sie besteht aus perlmutterglänzenden, feinen Krystallblättchen, schmeckt ranzig kratzend, löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, den flüchtigen und fetten Oelen, schmilzt bei etwa 120° zu einem gelblichen Liquidum, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt, und zersetzt sich in höherer Temperatur. — Sie löst sich mit Leichtigkeit in Alkalien und bildet damit schäumende, an der Luft sich nicht bräunende Lösungen. — Lichenstearinsaures Ammonium scheidet sich aus der Lösung der Säuren in heissem Ammoniak beim Erkalten als gelatinöse, aus mikroskopischen Prismen bestehende Masse ab. — Lichenstearinsaures Kalium setzt sich aus Alkohol als weisses, undeutlich krystallinisches Pulver ab. — Lichenstearinsaures Barium, $C_{14}H_{23}BaO_3$, ist ein grauweisser, in kochendem Wasser zusammenbackender Niederschlag. — Lichenstearinsaures Blei, $C_{14}H_{23}PbO_3$, ist ein weisser, flockiger Niederschlag, der beim Kochen mit der Flüssigkeit wie ein Bleipflaster erweicht.

§. 369. Picrolichenin ($\mathrm{C_6H_{10}O_3}$?). — Es findet sich in der Variolaria amara (Alms, Ann. 1, 63. Vogel, Journ. f. prakt. Chem. 72, 272). — Die gepulverte Flechte wird mit Weingeist digerirt, der Auszug zur Extractdicke eingedampft, die nach 14 Tagen abgeschiedene Krystallmasse mit schwacher Kalilauge angerührt und nach dem Absetzen aus Weingeist umkrystallisirt. — Kleine glänzende Rhombenoktaeder, die sehr bitter schmecken, sich nicht in kaltem, wenig in kochendem Wasser, leicht in Weingeist, Aether, Schwefelkohlenstoff, den flüchtigen und fetten Oelen lösen, bei etwa der Schmelztemperatur des Schwefels schmelzen, beim Erkalten zu einer durchsichtigen spröden Masse erstarren und sich in höherer Temperatur zersetzen. — Das Picrolichenin wird von concentrirter Schwefelsäure gelöst, von Wasser wieder abgeschieden. Es reagirt sauer. Mit Ammoniakflüssigkeit in einem verschlossenen Gefässe übergossen wird es erst klebrig, löst sich in einigen Minuten zu einer safrangelben Flüssigkeit, die nach einigen Stunden gelbe, büschelförmig gruppirte, beim Trocknen verwitternde Krystalle absetzt; sie schmecken nicht mehr bitter und schmelzen bei 50° zu einem Harz. Kali löst das Picrolichenin schnell zu einer weinrothen bald braunrothen Flüssigkeit, die beim Eintrocknen eine braune in Wasser und Weingeist lösliche Masse hinterlässt.

Chinongruppe.

§. 370. Zu dieser Gruppe gehören das Chinon, $\mathrm{C_6H_4O_2}$, und Hydrochinon, $\mathrm{C_6H_6O_2}$ (sowie das homologe Thymoil, $\mathrm{C_{12}H_{16}O_2}$, und Thymoilol, $\mathrm{C_{12}H_{18}O_2}$), und die Chinasäure, $\mathrm{C_7H_{12}O_6}$, mit ihren Derivaten. Obgleich schon verschiedene Versuche gemacht sind rationelle Formeln für dieselben aufzustellen (Gerhardt, Traité 3, 131. Strecker, Ann. 107, 232. Hesse, Ann. 114, 329), so können wir doch noch keineswegs ihre Metamorphosen ungezwungen erklären und den Parallelismus mit anderen besser untersuchten Reihen nachweisen.

Nehmen wir in dem Hydrochinon ein zweiatomiges Radical, $\mathrm{C_6\overset{\prime\prime}{H}_4O}$, an, so könnte Hydrochinon ein Alkohol, Chinon der dazu gehörige Aldehyd und Bichlorchinonsäure das Chlorsubstitut der von diesem Aldehyd sich ableitenden Säure (Chinonsäure) sein:

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{C_6\overset{\prime\prime}{H}_4O}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} \quad ; \quad \mathrm{C_6\overset{\prime\prime}{H}_4O, O} \; ; \quad \left.\begin{matrix}\mathrm{C_6\overset{\prime\prime}{H}_2O_2}\\ \mathrm{H_2}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_2}.$$

Hydrochinon. Chinon. Chinonsäure.

Einige andere Verbindungen könnten mit Annahme desselben Radicals die folgenden Formeln erhalten:

$$\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{\overset{\prime\prime}{C}O}\end{matrix}\right\}\\ \mathrm{C_6\overset{\prime\prime}{H}_4O}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}\\ \left.\mathrm{H}\right\}\mathrm{O}\end{matrix} ; \quad \left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{\overset{\prime\prime}{S}O_2}\\ \mathrm{\overset{\prime\prime}{S}O_2}\\ \mathrm{C_6\overset{\prime\prime}{H}_4O}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\mathrm{O}\\ \mathrm{O}\\ \mathrm{O}\end{matrix} ; \quad \left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{\overset{\prime\prime}{S}O_2}\\ \mathrm{\overset{\prime\prime}{S}O_2}\\ \mathrm{C_6\overset{\prime\prime}{H_2Cl_2}O}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\mathrm{O}\\ \mathrm{O}\\ \mathrm{O}\end{matrix}.$$

Carbohydrochinonsäure. Bisulfohydrochinonsäure. Bisulfobichlorhydrochinonsäure.

Die Formulirung der Chinasäure ist nach der Annahme möglich, dass C_6H_4O auch ein achtatomiges Radical (wie C_3H_5 ein- und dreiatomig in den Acryl- und Glycerilverbindungen) ist, welche Basität auch bei der Berechnung aus den Elementen sich ergiebt: $C_6(14) - H_4O(6) = 8$.

$$\left.\begin{matrix} H_5 \\ H_5 \\ H_4 \\ H_4 \end{matrix}\right\} O_4 \; ; \qquad \left.\begin{matrix} H_4 \\ \overset{\prime\prime}{C}O \\ \overset{VIII}{C_6H_4O} \\ H_4 \end{matrix}\right\} O_4 \; ; \qquad \left.\begin{matrix} H_4 \\ \overset{\prime\prime}{C}O \\ \overset{VIII}{C_6H_4O} \\ Pb_4 \end{matrix}\right\} O_4 \; .$$

Typus. Chinasäure. Chinasaures Blei.

Interessanter, als diese jetzt noch jedes sicheren Bodens entbehrenden Speculationen, sind die Beziehungen, welche zwischen dieser Gruppe und anderen zum Theil schon beschriebenen, zum Theil erst später kommenden Verbindungen bestehen.

Isomer sind Hydrochinon und Brenzcatechin und treten bei der Destillation sehr ähnlicher, ja sogar derselben Verbindung auf; Protocatechusäure und Carbohydrochinonsäure zerlegen sich bei der Destillation in Kohlensäure und Brenzcatechin oder Hydrochinon; chinasaures Barium liefert bei trockner Destillation Brenzcatechin und Hydrochinon gleichzeitig. Eine bemerkenswerthe Analogie zeigen die folgenden, 7 C enthaltenden Säuren in höherer Temperatur:

$$C_7H_6O_2 = CO_2 + C_6H_6$$
Benzoesäure. Benzol.

$$C_7H_6O_3 = CO_2 + C_6H_6O$$
Salicylsäure. Phenylalkohol.

$$C_7H_6O_4 = CO_2 + C_6H_6O_2$$
Carbohydrochinonsäure. Hydrochinon.

$$C_7H_6O_5 = CO_2 + C_6H_6O_3$$
Gallussäure. Pyrogallussäure.

Das Saligenin, $C_7H_8O_2$, und Hydrochinon, $C_6H_6O_2$, könnten ihrer Zusammensetzung nach homolog sein, es zeigen sich jedoch, trotz grosser Aehnlichkeit in einigen Verhältnissen, so grosse Unterschiede in anderen, dass die Homologie nicht wahrscheinlich ist. Entsprechende Derivate beider Verbindungen sind:

Hydrochinonreihe.		Saligeninreihe.	
Arbutin	$C_{12}H_{16}O_7$.	Salicin	$C_{13}H_{18}O_7$.
Hydrochinon	$C_6H_6O_2$.	Saligenin	$C_7H_8O_2$.
Chlorhydrochinon	$C_6H_5ClO_2$.	Chlorsaligenin	$C_7H_7ClO_2$.
Chinon	$C_6H_4O_2$.	Salicylige Säure	$C_7H_6O_2$.
Chlorchinon	$C_6H_3ClO_2$.	Chlorsalicylige Säure	$C_7H_5ClO_2$.

Auf den möglicher Weise stattfindenden Zusammenhang zwischen Chinasäure und Chinagerbsäure ist schon bei dieser hingewiesen.

§. 371. **Chinasäure**, $C_7H_{12}O_6$. — Die Chinasäure wurde 1790 von Hofmann entdeckt, später von Vauquelin, Henry und Plisson, Baup (Ann. 6, 1), Liebig (Ann. 6, 14), Woskressensky (Ann. 27, 257), Hesse (Ann. 110, 333), Clemm (Ann. 110, 345) und Zwenger und Siebert (Ann. Supplement 1861, 1, 77) untersucht. — Die Chinasäure findet sich in den Chinarinden (auch in der Chinovarinde. Hlasiwetz, Ann. 79, 144), dem Heidelbeerenkraute (Vaccinium Myrtillus) (Zwenger, Ann. 115, 108), in den Kaffeebohnen (Zwenger und Siebert

l. c.) und wahrscheinlich in allen den Pflanzen, deren Extract bei der Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure Chinon liefert.

Die Chinarinde wird mit kaltem Wasser ausgezogen, der Auszug zur Fällung der Alkaloide mit wenig und das Filtrat zur Fällung der Gerbsäure mit mehr Kalkhydrat vermischt. Aus der fast farblosen zum Syrup verdunsteten Lösung krystallisirt nach einigen Tagen das chinasaure Calcium, welches durch Umkrystallisiren mit Thierkohle gereinigt wird. — Bei der Fabrikation des Chinins und Cinchonins wird die Chinarinde mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen und der Auszug mit Kalk gefällt; in dem Filtrat ist das chinasaure Calcium enthalten, welches durch Verdunsten der Flüssigkeit zur Trockne, Waschen des Rückstandes mit Alkohol und Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt wird. — Das (im Mai gesammelte) Heidelbeerenkraut wird mit Wasser und Aetzkalk ausgekocht, die abgepresste Lösung eingedampft und mit Weingeist vermischt; der klebrige Niederschlag wird in Wasser gelöst, etwas Essigsäure zugemischt, mit Bleizucker versetzt, filtrirt, die Lösung mit Schwefelwasserstoff vom Blei befreit und zum Syrup verdunstet, worauf chinasaures Calcium herauskrystallisirt. — Das Calciumsalz wird mit Oxalsäure zersetzt, aus der Lösung der Chinasäure noch vorhandene Oxalsäure mit Bleizucker, aus dem Filtrat mit Schwefelwasserstoff das Blei gefällt und zur Krystallisation verdampft. — Die Chinasäure krystallisirt in durchsichtigen, schiefen rhombischen Prismen, schmeckt stark sauer, löst sich in $2\frac{1}{2}$ Th. kaltem, weit leichter in kochendem Wasser, sehr wenig in starkem, leichter in gewöhnlichem Weingeist und kaum in Aether. Die wässrige Lösung (und das Calciumsalz) drehen die Polarisationsebene nach links, beim Kochen der Lösung nimmt das Rotationsvermögen ab, das sich aber beim Schmelzen der Chinasäure noch bedeutend mehr verringert. — Sie erweicht schon bei 100^0, schmilzt bei 161^0,6, verliert bis etwa 160^0 erhitzt 10 Proc. Wasser, bei 220^0 mehr als 13 Proc. Wasser und bräunt sich in noch höherer Temperatur; die geschmolzene Säure wird an der Luft pechartig weich. Bei 280^0 fängt sie an zu kochen und bei trockner Destillation liefert sie brennbare Gase, Wasser, Benzoesäure, salicylige Säure, Phenylalkohol, Benzol, Hydrochinon (und Ericinon?) und andere Producte und hinterlässt einen kohligen Rückstand. — Die Chinasäure liefert bei der Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure Chinon, mit einer Chlormischung Chlorsubstitute des Chinons. Von Salpetersäure wird sie in Oxalsäure und vielleicht noch in eine andere Säure verwandelt. Die wässrige Lösung entwickelt mit Bleisuperoxyd Kohlensäure und es bildet sich Hydrochinon.

Concentrirte Schwefelsäure entwickelt mit Chinasäure bei einer 100^0 nicht übersteigenden Temperatur nur Kohlenoxyd und in der Lösung befindet sich Bisulfohydrochinonsäure; rauchende Schwefelsäure bewirkt diese Zersetzung noch leichter:

$$C_7H_{12}O_6 + 2SO_3 = \underset{\text{Bisulfohydro-chinonsäure.}}{C_6H_6S_2O_8} + CO + 3H_2O.$$

Eine Lösung der Chinasäure in Phosphorsäure entwickelt beim Eindampfen Kohlenoxyd, färbt sich braun und scheint eine Phosphohydrochinonsäure ($C_6H_7PO_5$) zu enthalten; das Calciumsalz dieser Säure ist löslich, zerlegt sich aber beim Abdampfen der Lösung in phosphorsaures Calcium und Hydrochinon.

Beim Zusatz von Brom zu einer Chinasäurelösung entsteht ohne Gasentwickelung Carbohydrochinonsäure:

$$C_7H_{12}O_6 + Br_2 = C_7H_8O_5 + 2\,HBr + H_2O.$$
Carbohydro-
chinonsäure.

Die Chinasäure verhindert die Fällung mehrerer Metalloxyde durch Alkalien. Mit Eisenchlorid bringt sie keine Farbenerscheinung hervor; (die auf 200^0 erhitzte oder mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure oder mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure behandelte Chinasäure giebt mit Eisenchlorid die für die Carbohydrochinonsäure charakteristische chromgrüne Färbung). In den neutralen Salzen der Chinasäure ist 1 At. H durch ein Metall substituirt; Alkohol fällt die Salze aus ihren concentrirten Lösungen. (Die nach den letzten Untersuchungen von Hesse und Clemm einbasische Chinasäure wurde von Gerhardt zweibasisch und $C_{14}H_{22}O_{11}$ zusammengesetzt angenommen.)

Chinasaures Ammonium und Kalium sind syrupförmig. — Chinasaures Natrium, $C_7H_{11}NaO_6 + 2\,H_2O$, krystallisirt aus der sehr concentrirten Lösung in grossen, perlmutterglänzenden Krystallen. — Chinasaures Barium, $C_7H_{11}BaO_6 + 3\,H_2O$, ist schwierig in guten Krystallen zu erhalten. — Chinasaures Calcium, $C_7H_{11}CaO_6 + 5\,H_2O$. Es findet sich in den Chinarinden. Es bildet grosse Krystalle, die an der Luft rasch $^1/_{10}$ und allmälig noch mehr Krystallwasser verlieren, über Schwefelsäure $^7/_{10}$ des Krystallwassers und bei 120^0 dasselbe vollständig abgeben; bei etwa 215^0 beginnt es zu schmelzen und sich zu bräunen. — Chinasaures Silber, $C_7H_{11}AgO_6$, besteht aus weissen, warzenförmigen Krystallen, die sich bei 100^0 nicht zersetzen. — Chinasaures Kupfer, $C_7H_{11}CuO_6 + 2\,H_2O$. Blassblaue Nadeln, die beim Verdunsten einer Lösung des Kupferoxydhydrats in überschüssiger Chinasäure erhalten werden. Bei mehrfachem Umkrystallisiren oder wenn die Lösung des chinasauren Bariums mit einer äquivalenten Menge Kupfervitriol zerlegt und das Filtrat bis zur eintretenden Trübung mit Barytwasser vermischt wird, erhält man ein schwer lösliches basisches Salz in kleinen grünen glänzenden Krystallen. Nach dem Trocknen bei 130^0 hat es die Zusammensetzung $C_7H_{10}Cu_2O_6$; beim Trocknen entweichen $2\,H_2O$ und Hesse hält es für wahrscheinlich, dass das Salz vor dem Erhitzen die Formel $C_7H_{11}CuO_6, CuHO + H_2O$ besitze. — Chinasaures Blei, $C_7H_{11}PbO_6 + H_2O$, besteht aus leicht löslichen Nadeln. Die Lösung giebt auf Zusatz von Ammoniak einen Niederschlag, der sich auch beim Fällen eines chinasauren Salzes mit basisch essigsaurem Blei bildet; er ist ein basisches Salz und nach dem Trocknen bei 200^0 $C_7H_8Pb_4O_6$ zusammengesetzt.

Chinasäure-Aethyläther, $C_7H_{11}(C_2H_5)O_6$. — Er entsteht bei Einwirkung des Jodäthyls auf das Silbersalz, ist bei gewöhnlicher Temperatur zähflüssig, bei 50^0 dünnflüssig, scheint bei 240^0 bis 250^0 zum Theil unzersetzt in einer Kohlensäureatmosphäre zu destilliren, riecht schwach aromatisch, schmeckt sehr bitter, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, wenig in Aether und wird von Wasser langsam zersetzt. (Hesse.)

Chinid, $C_7H_5O_5$ (Hesse, Ann. 110, 335). — Beim Erhitzen der Chinasäure auf 165^0 bis 250^0 tritt H_2O aus und die Lösung des Rückstandes in Weingeist setzt bei freiwilliger Verdunstung Krystallgruppen ab, die beim Umkrystallisiren aus Wasser farblos werden und die obige Zusammensetzung besitzen. Sie sind leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol, geben mit Eisenchlorid keine Färbung, reagiren

sauer und nehmen in Berührung mit Basen $H_2\Theta$ auf und bilden chinasaure Salze.

§. 372. Chinon, $\mathrm{C}_6H_4\Theta_2$. — Es wurde 1838 von Woskressensky (Ann. 27, 268) bei der Destillation der Chinasäure mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure erhalten, und auf gleiche Weise von Strecker (Ann. 107, 233) aus dem Arbutin und von Stenhouse (Ann. 89, 244) aus der Kaffeegerbsäure und den Extracten vieler Pflanzen dargestellt. (In Krystallen wurde es von Stenhouse nur aus dem Extract der Kaffeebohnen, Kaffeeblätter und Stechpalme gewonnen, ein gelbes Destillat, welches mit Ammoniak eine dunkle humusähnliche Färbung annahm [Reaction auf Chinon], lieferte auch der Extract des Paraguaythees, der Blätter und Zweige vom Ligustrum vulgare, vom Epheu (Hedera helix), von Quercus Ilex, Q. robur, Ulmus campestris, Fraxinus excelsior und Cyclopia latifolia.) — Ausführlichere Untersuchungen des Chinons haben Wöhler (Ann. 51, 148; 69, 294), Städeler (Ann. 69, 300) und Hesse (Ann. 110, 194; 112, 52; 114, 292) geliefert.

Man erhitzt 1 Th. Chinasäure (nicht über 100 Gr.) mit 4 Th. Braunstein, 1 Th. Schwefelsäure und $^1/_2$ Th. Wasser in einem sehr geräumigen Kolben, der mit einem langen weiten Glasrohr und einer gut zu kühlenden Vorlage versehen ist, und entfernt das Feuer, sobald die Einwirkung beginnt. Das meiste Chinon setzt sich in dem Glasrohr ab und wird mit der Flüssigkeit in der Vorlage auf ein Filter gespült, auf welchem es noch einige Mal mit kaltem Wasser gewaschen und nach dem Abpressen unter einer Glocke neben Chlorcalcium getrocknet wird. Statt Chinasäure kann auch das rohe Calciumsalz der Fabriken genommen werden. — Das Destillat wird zur Darstellung des grünen Hydrochinons benutzt. (Woskressensky, Wöhler.)

Das Chinon sublimirt in durchsichtigen, goldgelben, glänzenden langen Nadeln, schiesst aus heissem Wasser schmutzig gelb an, löst sich ziemlich schwer in Wasser, ziemlich leicht in Weingeist und Aether und mit gelber Farbe in verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure, schmilzt bei 115°,7 und erstarrt bei 115°,2 wieder krystallinisch, sublimirt schon bei gewöhnlicher Temperatur und kann unverändert verflüchtigt werden. Es riecht durchdringend, zu Thränen reizend und scheint nicht giftig zu wirken. Die wässrige Lösung färbt die Haut braun. Gegen Pflanzenfarben verhält es sich neutral. Die wässrige Lösung fällt nicht die neutralen Salze des Bleies, Kupfers und Silbers, scheidet aber aus basisch essigsaurem Blei eine blassgelbe Gallerte ab. Die wässrige Lösung des Chinons färbt sich an der Luft roth und setzt eine braune humusartige Substanz ab, die mit einem Alkali vermischte Lösung färbt sich unter Sauerstoffabsorption ebenso und giebt auf Zusatz von Säuren einen schwarzen Niederschlag; feuchte Chinonkrystalle auf Aetzkalk oder Kalihydrat gelegt färben diese an der Berührungsstelle indigblau und beim Zerreiben wird ein blaues Pulver erhalten, das mit Wasser eine schwarzgrüne, allmälig missfarben werdende Lösung liefert. In trocknem Ammoniakgas verwandelt sich das Chinon (unter Wasserabgabe?) in ein smaragdgrünes, krystallinisches Pulver von Chinonamid, welches mit Wasser eine schwarze sich schnell zersetzende Lösung bildet (Woskressensky. Nach Gerhardt $2(\mathrm{C}_6H_5N\Theta) + H_2\Theta$, nach Hesse $\left.\begin{matrix}\mathrm{C}_6H_5\Theta_2\\ \mathrm{C}_6H_5\Theta_2\\ \mathrm{C}_6H_5\Theta_2\end{matrix}\right\} N$). — Von Schwefelsäureanhydrid und concentrirter Schwe-

felsäure wird das Chinon verkohlt, von Salzsäuregas und concentrirter Salzsäure in Chlorhydrochinon, von trocknem Chlor in Trichlorchinon und von Salzsäure und chlorsaurem Kalium in Perchlorchinon (Chloranil) verwandelt. — Reducirende Substanzen verwandeln das Chinon, indem dasselbe 2H aufnimmt, in Hydrochinon, wobei zuerst eine grüne Verbindung von Chinon mit Hydrochinon entsteht. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die wässrige Lösung fallen zuerst braune Flocken von Sulfhydrochinon, die bei längerer Einwirkung, namentlich in der Wärme, in gelbes Sulfhydrochinon ($C_{12}H_{10}O_4, H_2S$) übergehen; letzteres bildet sich auch beim Uebergiessen des Chinons mit zweifach Schwefelammonium. Von Tellurwasserstoff und Jodwasserstoff wird das Chinon in wässriger Lösung unter Abscheidung von Tellur und Jod, von schwefliger Säure unter Bildung von Schwefelsäure in Hydrochinon übergeführt. Arsen- und Phosphorwasserstoff, sowie Blausäure sind ohne Wirkung auf das Chinon. — Bei anhaltendem Erhitzen des Chinons mit Jodäthyl in zugeschmolzenen Röhren auf 118° setzen sich lange weisse Krystalle ab.

§. 373. Chlorsubstitute des Chinons. — Es sind die vier Verbindungen bekannt, in welchen 1, 2, 3 und 4 At. H des Chinons durch Chlor substituirt sind, und alle entstehen gleichzeitig beim Erhitzen der Chinasäure mit einer Chlormischung (Städeler, Ann. 69, 300). Das Trichlorchinon ist auch bei Behandlung des Chinons mit trocknem Chlor erhalten (Woskressensky, Journ. f. prakt. Chem. 18, 419) und das Perchlorchinon (Chloranil) bildet sich noch bei vielen anderen Metamorphosen. Das Arbutin (Strecker, Ann. 107, 233) liefert bei Behandlung seiner wässrigen Lösung mit Chlor einfach und zweifach gechlortes Chinon, mit Brom gebromte Chinone. — Die Chlorsubstitute sind dem Chinon um so ähnlicher, je weniger Chlor sie enthalten, so krystallisiren die beiden ersten noch in Prismen, wie das Chinon, die letzten in Blättern. Gegen reducirende Substanzen, namentlich schweflige Säure, verhalten sie sich wie das Chinon, sie nehmen 2H auf und verwandeln sich in gechlorte Hydrochinone. — In einem ähnlichen Apparat, wie der zur Darstellung des Chinons dient, erhitzt man 1 Th. chinasaures Kupfer (20 bis 25 Gr.) mit 4 Th. Braunstein und Kochsalz (3 Kochsalz auf 2 Braunstein) und 4 Th. Schwefelsäure, die mit dem dreifachen Volum Wasser verdünnt ist, so lange zum Sieden, bis nur geringe Mengen ölartiger, später erstarrender Producte auftreten, bringt diese aus der Vorlage auf ein Filter, wäscht sie mit kaltem Wasser, zerreibt sie nach dem Trocknen und digerirt wiederholt mit kleinen Mengen kalten Alkohols, so lange dieser noch intensiv gelb gefärbt wird. Der Rückstand besteht aus Bichlorchinon mit kleinen Mengen Trichlorchinon und Perchlorchinon, der Alkohol hat Chlorchinon und Trichlorchinon gelöst, welche durch Wasser ausgefällt werden. Das am wenigsten flüchtige Chloranil setzt sich grösstentheils in dem mässig kühl gehaltenen oberen Ende des Glasrohrs ab.

Eine Reinigung des Chlorchinons von Trichlorchinon glückt nicht: Aus einer weingeistigen Lösung setzen sich zuerst Blätter des Trichlorchinons ab, aber die später anschiessenden Nadeln des Chlorchinons enthalten noch viel desselben beigemengt; das für sich in heissem Wasser wenig lösliche Trichlorchinon löst sich bei Gegenwart von Chlorchinon in bedeutender Menge auf. — Das Bichlorchinon wird durch Waschen mit kaltem Weingeist, dann mit heissem Weingeist, der mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, von Chlorchinon und Trichlorchinon befreit und der Rückstand in heissem Weingeist gelöst setzt beim

Erkalten Krystalle des Bichlorchinons und zarte Blättchen des Chloranil ab, welche letztere leicht vom schwereren Bichlorchinon abgegossen werden können.

Chlorchinon, $C_6H_3ClO_2$. — Ziemlich lange, sehr zarte gelbe Nadeln, die bei 100° zu einer dunkelgelben öligen Flüssigkeit schmelzen, die Haut purpurn färben, aromatisch riechen und scharf und brennend schmecken.

Es ist leicht löslich in Aether und in starkem Alkohol schon in der Kälte; in verdünnterem Alkohol, in Wasser und in Essigsäure aber erst in der Siedhitze, wobei ein Theil zersetzt wird und die Lösung roth färbt, während der Rest beim Erkalten herauskrystallisirt. Mit concentrirter Schwefelsäure bildet es eine röthlichgelbe Lösung, die nach einigen Augenblicken zu einem Brei zarter, weisser Prismen erstarrt.

Bichlorchinon, $C_6H_2Cl_2O_2$. — Glasglänzende, citronengelbe (aus Alkohol) oder dunkelgelbe (aus Aetherweingeist) Prismen, von schwachem Geruch und ohne Geschmack, welche bei 150° dunkler werden und schmelzen. Sie sind unlöslich in Wasser und verflüchtigen sich mit den Wasserdämpfen, fast unlöslich in kaltem Alkohol und in siedendem um so mehr, je stärker er ist, leicht löslich in Aether und in heisser concentrirter Essigsäure. Das Bichlorchinon wird nur wenig beim Kochen mit Wasser und verdünntem Weingeist zersetzt und färbt die Haut nicht. — Schwache Kalilauge löst es mit rothbrauner Farbe und nach einigen Stunden scheidet sich ein Kaliumsalz in feinen rothen Prismen ab, aus dessen weinrother Lösung Salzsäure rothe prismatische Krystalle fällt. — Verdünntes Ammoniak löst es nur schwierig und aus der bald dunkler werdenden Lösung scheiden sich beim Verdunsten Salmiak und eine Humussubstanz ab. Concentrirte Schwefelsäure löst es ohne Zersetzung, Wasser fällt es wieder. Heisse concentrirte Salzsäure löst es auf und beim Erkalten scheidet es sich unverändert wieder ab. — Salpetersäure von 1,25 spec. Gew. löst es in der Kälte kaum, in der Hitze mehr und ohne Zersetzung.

Trichlorchinon, $C_6HCl_3O_2$ (Darstellung aus Chinasäure siehe oben). — Ueber Chinon wird erst in der Kälte, dann in der Wärme Chlor geleitet, das Product im Gasstrom sublimirt und aus Weingeist umkrystallisirt. — Das Trichlorchinon schmilzt bei 160°, sublimirt aber schon über 130° in zarten gelben Blättchen, aus heissem Alkohol krystallisirt es in grossen goldgelben Blättern; es löst sich nicht in Wasser, wenig in kaltem, reichlicher in kochendem Alkohol, leicht in kaltem Aether. In kalter concentrirter Schwefelsäure und heisser Salpetersäure löst es sich ohne Zersetzung. Beim Uebergiessen mit verdünnter Kalilauge färben sich die Krystalle erst grün, lösen sich dann mit rothbrauner Farbe und nach einigen Stunden scheidet sich ein Kaliumsalz in langen rothen Nadeln ab, aus dessen weinrother wässriger Lösung Salzsäure rothe Krystalle fällt. Verdünntes Ammoniak löst es langsam mit rother Farbe, concentrirtes Ammoniak bildet eine braunrothe Lösung, aus der sich nach einiger Zeit kleine dunkelbraune Krystalle absetzen.

§. 374. Perchlorchinon, Chloranil, $C_6Cl_4O_2$. — Es wurde 1841 von Erdmann (Journ. f. prakt. Chem. 22, 279) bei Einwirkung des

Chlors auf Chlorisatin und Bichlorisatin entdeckt, von Fritzsche aus dem Anilin mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium dargestellt und von Hofmann (Ann. 52, 55) auf gleiche Weise aus Phenylalkohol und Substitutionsproducten desselben, den Verbindungen der Salicylgruppe — Salicin, salicylige Säure, Salicylsäure — und aus der Anthranilsäure erhalten. — Die ausführlichsten Untersuchungen des Chloranils sind von Erdmann (l. c.), Hofmann (l. c.) und Hesse (Ann. 114, 303) geliefert. — Phenylalkohol übergiesst man in einer Schale mit starker Salzsäure, fügt chlorsaures Kalium in kleinen Portionen hinzu und erwärmt, wenn die heftige Einwirkung, bei welcher sogar Explosionen entstehen können, vorüber ist. Die anfangs braunrothe dicke Masse verwandelt sich allmälig in eine gelbe, aus Chloranil bestehende Krystallmasse, die mit Wasser gewaschen und aus Weingeist umkrystallisirt wird (Hofmann). — Statt reinen Phenylalkohol kann man auch den in Alkalien löslichen Theil des Steinkohlentheers nehmen. — Zur Darstellung des Chloranils aus den anderen oben angeführten Substanzen verfährt man auf ähnliche Weise.

Das Chloranil krystallisirt in gelben, irisirenden Blättern, löst sich nicht in Wasser, kaum in kaltem, etwas mehr in kochendem Alkohol und noch besser in Aether. Es sublimirt ohne Schmelzung in gelinder Wärme, langsam bei 150°, rasch bei 210° bis 220° und schmilzt theilweise bei raschem Erhitzen zu einer dunkelbraunen kochenden Flüssigkeit, die etwas Kohle hinterlässt. Gegen Pflanzenfarben verhält es sich neutral. In rauchender Schwefelsäure löst es sich mit röthlicher Farbe und wird durch Wasser wieder unverändert abgeschieden; ebenfalls löst es sich in einer erwärmten Mischung von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure und krystallisirt beim Erkalten in schönen Lamellen wieder heraus. Salpetersäure und Königswasser sind selbst in der Siedhitze ohne Einwirkung und ebenso Chlorkalk. — Beim Kochen mit wässriger schwefliger Säure bildet sich Perchlorhydrochinon (Städeler). Beim Einleiten der schwefligen Säure in eine warme alkoholische Lösung des Chloranils entsteht Chloranil-Aethylperchlorhydrochinon und bei gleicher Behandlung der Lösung in erwärmtem Eisessig die entsprechende Acetylverbindung (Hesse). — Eine concentrirte Lösung von saurem schwefligsaurem Kalium löst in der Wärme viel Chloranil unter Bildung von thiochronsaurem Kalium, eine Lösung von saurem schwefligsaurem Ammonium unter Bildung von Bisulfobichlorhydrochinonsäure (Bisulfobichlorsalicylsäure. Hesse). Die gelbe Lösung des Chloranils in einfach Schwefelkalium giebt bei abgehaltener Luft auf Zusatz von Salzsäure einen gelben, schwefelhaltigen Niederschlag, der beim Erhitzen erst ein Sublimat von farblosen Nadeln liefert, dann schmilzt und sich zersetzt; hat die Luft zu dieser Lösung Zutritt, so färbt sie sich roth, braun, zuletzt schwarz und setzt ein schwarzes, körniges, Schwefel und Kalium enthaltendes Pulver ab (Erdmann).

Das Chloranil löst sich in der Wärme in verdünnter Kali- oder Natronlauge mit dunkler Purpurfarbe auf und bald scheiden sich die Alkalisalze der bichlorchinonsauren (chloranilsauren) Alkalien in rothen Krystallen ab:

$$\mathrm{C_6Cl_4O_2 + 2K_2O = C_6Cl_2K_2O_4 + 2KCl.}$$

Bichlorchinonsaures Kalium. (Erdmann.)

Wässriges Ammoniak löst das Chloranil langsam mit blutrother Farbe unter Bildung von bichlorchinonaminsaurem Ammonium und Salmiak:

$$C_6Cl_4O_2 + 4NH_3 + H_2O = C_6H_2(NH_4)Cl_2NO_3 + 2NH_4Cl.$$

Bichlorchinonaminsaures Ammonium.

(Erdmann und Laurent.)

Die erwärmte weingeistige Lösung des Chloranils liefert beim Vermischen mit Ammoniak dieselbe Verbindung und einen Niederschlag von Bichlorchinonamid:

$$C_6Cl_4O_2 + 4NH_3 = C_6H_4Cl_2N_2O_2 + 2NH_4Cl.$$

Bichlorchinonamid.

(Laurent.)

Im Anilin löst sich das Chloranil unter schwacher Erhitzung und Bildung eines Anilids (Bichlorchinoylpentaphenylamid), welches auch zugleich mit anderen Verbindungen beim Auflösen in weingeistiger Anilinlösung entsteht. (Hesse.)

Beim Erhitzen von Chloranil und essigsaurem Silber mit wenig Aether auf 100° in zugeschmolzenen Röhren entsteht Chlorsilber und nach zweistündigem Erhitzen wird bei Behandlung des Inhalts mit Aether eine gelbe Lösung erhalten, aus welcher sich gelbbraune, in Wasser theilweise mit purpurvioletter Farbe lösliche Krystalle absetzen:

$$(C_6Cl_4O_2 + 2C_2H_3AgO_2 = 2AgCl + C_4H_6O_3 + C_6Cl_2O_3?)$$

Essigsäureanhydrid. Bichlorchinonsäureanhydrid.

(Hesse.)

Bichlorchinonsäure, Chloranilsäure, $C_6H_2Cl_2O_4 + H_2O$. — Sie wurde von Erdmann (Journ. f. prakt. Chem. 22, 282) und von Hesse (Ann. 114, 304) untersucht. — Chloranil wird in warmer verdünnter Kalilauge oder Natronlauge gelöst, das beim Erkalten herauskrystallisirende bichlorchinonsaure Salz durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt und die wässrige Lösung mit Salzsäure oder Schwefelsäure vermischt. — Die Bichlorchinonsäure scheidet sich in rothweissen, glimmerartig glänzenden Schuppen oder Körnern ab, die nach dem Sammeln mennigroth erscheinen, sich in Wasser mit violettrother Farbe lösen, von Salzsäure und Schwefelsäure unter Entfärbung der Lösung wieder abgeschieden werden (und wenigstens bei Anwendung concentrirter Salzsäure dann kein Krystallwasser enthalten), bei 115° das Krystallwasser verlieren, beim Erhitzen im Probirröhrchen theilweise sublimiren, zum grössten Theil aber zersetzt werden, sich in rauchender Schwefelsäure lösen und von Wasser wieder gefällt, von schwefliger Säure und von Zink und Salzsäure nicht verändert werden.

Das Kaliumsalz, $C_6K_2Cl_2O_4 + H_2O$, krystallisirt in purpurfarbenen, sehr glänzenden Säulen, löst sich schwierig in Wasser und Weingeist, verliert bei 100° das Krystallwasser nicht und verpufft in höherer Temperatur. — Das Natriumsalz, $C_6Na_2Cl_2O_4 + 4H_2O$, bildet carmoisinrothe Nadeln; die Hälfte des Krystallwassers verliert es über Schwefelsäure, den Rest bei 110°.

Das Bariumsalz, $C_6Ba_2Cl_2O_4 + 3H_2O$, ist ein krystallinischer, rehfarbener Niederschlag. — Mit vielen Metallsalzen — Bleizucker, salpetersaurem Quecksilber(oxyd), salpetersaurem Silber, Kupfervitriol — giebt die Lösung des Kalium- oder Natriumsalzes gefärbte Niederschläge.

Bichlorchinonamid (Chloranilamid), $C_6H_4Cl_2N_2O_2$

$$\left[\left.\begin{matrix} C_6 Cl_2 O_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2\right]$$

(Laurent, Journ. f. prakt. Chem. 36, 283). — Die weingeistige Lösung des Chloranils wird gelinde mit Ammoniak erwärmt, der braunrothe Niederschlag nach dem Waschen mit kaltem Weingeist in warmem Weingeist gelöst, dem etwas Kali zugesetzt ist, und daraus mit einer Säure gefällt. — Dunkel carmoisinrothes, aus feinen Nadeln bestehendes Pulver, bei vorsichtigem Erhitzen auf einer Glasplatte in Krystallbüscheln sublimirend, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, löslich in weingeistigem Kali, beim Kochen mit Kali sich aber in Ammoniak und Bichlorchinonsäure zersetzend. Concentrirte Schwefelsäure bildet damit eine violette Lösung, die von wenig Wasser blau, von mehr weinroth gefärbt wird und auf Zusatz von noch mehr Wasser Bichlorchinonamid fallen lässt.

Bichlorchinonaminsäure (Chloranilaminsäure, $C_6H_3Cl_2NO_3$ [$+ 3H_2O$?]) $\left[\begin{matrix} H_2\} N \\ C_6 Cl_2 O_2 \\ H\} O \end{matrix}\right]$ (Erdmann, Journ. f. prakt. Chem. 22, 287. Laurent, ibid. 36, 280). — Die Lösung des Chloranils in wässrigem Ammoniak wird unter Abkühlung mit Salzsäure übersättigt und der Niederschlag aus heissem Wasser umkrystallisirt. — Die Bichlorchinonaminsäure schiesst in schwarzen diamantglänzenden Nadeln an, welche bei 100° das Krystallwasser verlieren, in stärkerer Hitze in geringer Menge sublimiren, sich wenig in Wasser lösen, von wässrigem Kali schon in der Kälte, von Schwefelsäure und Salzsäure beim Kochen in Ammoniak und Bichlorchinonsäure zersetzt werden. — Das Ammoniumsalz, $C_6H_2(NH_4)Cl_2NO_3 + 4H_2O$, setzt sich in kastanienbraunen glänzenden Nadeln aus der Lösung des Chloranils in erwärmtem wässrigem Ammoniak ab. — Die Lösung des Ammoniumsalzes oder der freien Säuren giebt mit vielen Metallsalzen gefärbte Niederschläge, die Gemenge von bichlorchinonsauren und bichlorchinonaminsauren Salzen sind.

Aus Chloranil und sauren schwefligsauren Alkalien entstehende Producte (Hesse, Ann. 114, 313).

Thiochronsäure, $C_5H_8S_4O_{14}$. — Sie entsteht zugleich mit der Bisulfobichlorhydrochinonsäure beim Auflösen des Chloranils in einer erwärmten Lösung von saurem schwefligsaurem Kalium (oder Natrium):

$$C_6Cl_4O_2 + 4SHKO_3 + 2H_2O = C_5H_4K_4S_4O_{14} + 4HCl + CO_2.$$

Die kochende Flüssigkeit wird filtrirt, wobei leicht ein Verstopfen des Filters stattfindet; es scheiden sich gelbe und weisse Krystalle aus, die mit wenig kaltem Wasser gewaschen, mehreremal mit verdünntem Alkohol ausgekocht, dann aus heissem Wasser umkrystallisirt und wieder mit kochendem Alkohol ausgekocht werden, bis der Alkohol mit Eisenchlorid keine blaue Färbung mehr giebt. — Man erhält auf diese Weise glasglänzende, schwefelgelbe Prismen von thiochronsaurem Kalium, $2(C_5H_4K_4S_4O_{14}) + 5H_2O$, die bei 120° das Krystallwasser verlieren, bei 170° sich dunkler färben, in höherer Temperatur sich

unter Verkohlung heftig aufblähen, sich in kochendem Wasser leicht, in Alkohol nicht lösen. Concentrirte Schwefelsäure entwickelt keine schweflige Säure. Eisenchlorid färbt die gelbe Lösung tief braunroth. — Thiochronsaures Barium, $C_5H_4Ba_4S_4O_{14} + BaHO$, fällt aus der warmen mit Ammoniak vermischten Lösung des Kaliumsalzes als blassgelber krystallinischer Niederschlag. — Das Bleisalz ist ein gelber Niederschlag, der in Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt eine schwefelsäurehaltige Flüssigkeit giebt, die sich beim Eindampfen in gelinder Wärme färbt und zersetzt.

Thiochronsaures Kalium färbt sich in wässriger Lösung mit Kalilauge tief braunroth und die auf 60° bis 70° erwärmte Lösung wird auf tropfenweisen Zusatz von Kalilauge erst blutroth, dann orangefarben, zuletzt dunkelgelb und erstarrt zu einer dichten Masse von gelben Krystallen, die euthiochronsaures Kalium sind; in der Flüssigkeit befindet sich schwefligsaures Salz:

$$\underset{\text{Thiochronsäure.}}{C_5H_8S_4O_{14}} = \underset{\text{Euthiochronsäure.}}{C_5H_4S_2O_8} + \underset{\text{Schweflige Säure.}}{2\,SH_2O_3}.$$

Euthiochronsäure, $C_5H_4S_2O_8 + 3H_2O$. — Aus dem Silbersalz mit Salzsäure abgeschieden bildet sie gelbe Prismen und Blättchen, die in Wasser und Alkohol sehr leicht mit braungelber Farbe, in Aether kaum löslich sind, bei ziemlich niedriger Temperatur verkohlen und ein gelbes Sublimat liefern. — Euthiochronsaures Kalium, $2(C_5HK_3S_2O_8) + H_2O$, bildet gelbe, mikroskopische Prismen, löst sich leicht in Wasser und wird daraus durch Alkohol und Kalilauge wieder gefällt, nicht in Alkohol, entwickelt mit concentrirter Schwefelsäure in der Kälte keine schweflige Säure und wird von heisser concentrirter Schwefelsäure zersetzt. Die wässrige Lösung reagirt neutral, Eisenchlorid färbt sie braunroth. Auf Zusatz einiger Tropfen Salzsäure, Salpetersäure oder Essigsäure entsteht ein zinnoberrother Niederschlag, der sich aus concentrirter Salzsäure beim Abdampfen in Nadeln absetzt, auch aus kochendem Wasser in schönen Prismen krystallisirt und ein saures Salz von der Zusammensetzung $2\,C_5HK_3S_2O_8 + C_5H_2K_2S_2O_8 + 3$ aq. zu sein scheint. — Euthiochronsaures Barium, $C_5HBa_3S_2O_8 + H_2O$, setzt sich beim Vermischen der heissen Lösung des Kaliumsalzes mit Chlorbarium als gelber krystallinischer Niederschlag ab. — Euthiochronsaures Silber, $C_5HAg_3S_2O_8$, ist ein amorpher, ochergelber Niederschlag.

Bisulfobichlorhydrochinonsäure (Bisulfobichlorsalicylsäure), $C_6H_4Cl_2S_2O_7$. — Das Kaliumsalz bildet sich bei der Darstellung des thiochronsauren Kaliums und ist in dem Weingeist gelöst, mit welchem dieses zur Reinigung ausgekocht wurde. — Das Ammoniumsalz, $C_6H_2(NH_4)_2Cl_2S_2O_7 + 2H_2O$, entsteht beim Auflösen des Chloranils in einer warmen concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Ammonium und scheidet sich beim Erkalten in farblosen Krystallen ab:

$$C_6Cl_4O_2 + 2\,SH(NH_4)O_3 + 2\,SO_2 + H_2O = C_6H_2(NH_4)_2Cl_2S_2O_7 + 2\,HCl + 2\,SO_3.$$

Es bildet farblose, glasglänzende Blättchen oder Nadeln, die sich in Wasser und Alkohol in der Wärme leicht, in der Kälte wenig lösen, schon über Schwefelsäure das Krystallwasser verlieren, sich beim Erhitzen wurmförmig aufblähen, sich in concentrirter Schwefelsäure ohne Entwickelung von schwefliger Säure lösen, von Ammoniak und Kali braunroth und in ihrer Lösung von Eisenchlorid indigblau gefärbt werden, welche Färbung auf Zusatz von Salzsäure verschwindet.

Das Kaliumsalz, $C_6H_2K_2Cl_2S_2O_7 + 2H_2O$, schiesst in glasglänzenden, weissen Blättchen an, die das Krystallwasser bei 100° verlieren. — Das

Bariumsalz krystallisirt in farblosen, in kochendem Wasser ziemlich leicht löslichen Prismen. — Das **Bleisalz**, $C_6H_2Pb_2Cl_2S_2O_7 + 2Pb_2O + H_2O$, ist ein blassgelber Niederschlag, den Bleizucker in der mit Ammoniak vermischten Lösung des Ammoniumsalzes hervorbringt. Wird dasselbe in Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt, so erhält man ein farbloses Filtrat, das von Eisenchlorid indigblau gefärbt wird, sich aber beim Abdampfen braun färbt.

Das Verhältniss der Bisulfobichlorhydrochinonsäure zur Sulfosalicylsäure wird nach Hesse durch die folgenden Formeln ausgedrückt:

$$\left.\begin{array}{r} H \\ C_6\overset{''}{H_4}O \\ \overset{''}{C}O \\ \overset{''}{S}O \\ H \end{array}\right\} O_2; \qquad \left.\begin{array}{r} H \\ C_6H_2\overset{''}{Cl_2}O \\ \overset{''}{S}O_2 \\ \overset{''}{S}O_2 \\ H \end{array}\right\} O_2.$$

Sulfosalicylsäure. Bisulfobichlorhydrochinonsäure.

§. 375. **Hydrochinon**, $C_6H_6O_2$. — Es wurde 1844 von Wöhler (Ann. 45, 354; 51, 150) bei der trocknen Destillation der Chinasäure und durch Einwirkung reducirender Substanzen aus dem Chinon, von Hesse (siehe unten) aus Chinasäure mit Bleisuperoxyd und bei trockner Destillation der Carbohydrochinonsäure, von Strecker 1858 (Ann. 107, 228) bei Zerlegung des Arbutins mit kochender verdünnter Schwefelsäure (Arctuvin von Kawalier, der es aus dem Arbutin mit Emulsin abschied) und wie es scheint von Uloth (Ann. 111, 222) bei trockner Destillation des Extracts des Heidelbeerenkrautes erhalten. (Uloth hält dieses Product für eine eigenthümliche Verbindung, die er Ericinon nennt, und Zwenger (Ann. 115, 108) führt an, dass die Chinasäure, welche auch im Heidelbeerenkraut vorkommt, bei der trocknen Destillation für sich oder ihrer Salze bald Hydrochinon, bald Ericinon liefere.) — Das Hydrochinon ist von Wöhler (l. c. und Ann. 69, 294), Städeler (Ann. 69, 300), Strecker (l. c.) und Hesse (Ann. 110, 194; 112, 52; 114, 292) untersucht.

Durch warmes Wasser, in welchem Chinon vertheilt ist, leitet man schweflige Säure, bis zur Entfärbung, verdampft in gelinder Wärme zur Krystallisation und reinigt die Krystalle durch Abpressen und Umkrystallisiren. — Farblose und geruchlose, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche sechsseitige Säulen von süsslichem Geschmack, die bei 177°,5 schmelzen, bei 163° wieder krystallinisch erstarren, theilweise sublimiren, beim Durchleiten in Dampfform durch ein glühendes Rohr hauptsächlich in Chinon und Wasserstoff zerfallen und gegen Pflanzenfarben neutral sind. Das Hydrochinon ist optisch unwirksam. — Oxydirende Substanzen — Chlor, chromsaures Kalium, Eisenchlorid, salpetersaures Silber — fällen aus der Lösung Nadeln des grünen Hydrochinons; beim Erhitzen mit essigsaurem Kupfer fällt unter Verflüchtigung von Chinon Kupferoxydul. Concentrirte Salpetersäure verwandelt es fast vollständig in Oxalsäure; mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium entsteht Chloranil. — Kali und Ammoniak verwandeln das Hydrochinon in humusartige Substanzen. Aus der Lösung in erwärmter Bleizuckerlösung setzen sich beim Erkalten Säulen von der Zusammensetzung $2(C_6H_6O_2, 2C_2H_3PbO_2) + 3H_2O$ an.

Aus den Lösungen der schwefligsauren Alkalien krystallisirt es entweder unverändert oder in schwefelgelben Krystallen, welche schweflige Säure enthalten.

Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die auf 40⁰ erwärmte wässrige Hydrochinonlösung setzen sich farblose Nadeln, $4 C_6 H_6 O_2 + H_2 S$, ab und beim Einleiten in die kalte Hydrochinonlösung bilden sich sogleich kleine glänzende Krystalle, $3 C_6 H_6 O_2 + H_2 S$. Beide halten sich im trocknen Zustande, entwickeln aber beim Befeuchten mit Wasser den Geruch nach Schwefelwasserstoff und zerlegen sich beim Kochen mit Wasser oder Alkohol oder beim Schmelzen für sich in Hydrochinon und Schwefelwasserstoff. (Wöhler.)

Wird durch die wässrige Hydrochinonlösung anhaltend schweflige Säure geleitet, so färbt sie sich gelb und es setzen sich gelbe rhomboedrische Krystalle von der Zusammensetzung $3 C_6 H_6 O_2 + S O_2$ ab; im feuchten Zustande entwickeln sie schweflige Säure, nach dem Trocknen lassen sie sich unverändert aufbewahren. (Clemm, Ann. 110, 357.)

In den Dämpfen des Schwefelsäureanhydrids zerfliesst das Hydrochinon sehr bald und verbindet sich damit, wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$2 C_6 H_6 O_2 + 2 S O_3 = C_{12} H_{12} S_2 O_{10}.$$

Beim Lösen in rauchender Schwefelsäure entsteht ohne Gasentwickelung (bei nachherigem Zusatz von Wasser) Sulfobihydrochinonsäure:

$$2 C_6 H_6 O_2 + S O_3 + 2 H_2 O = \underset{\text{Sulfobihydrochinonsäure.}}{C_{12} H_{16} S O_9}.$$

§. 376. Chlorsubstitute des Hydrochinons. — Sie sind von Wöhler (Ann. 51, 155) und Städeler (Ann. 69, 300) untersucht und bilden sich in der Regel bei Behandlung der Chlorsubstitute des Chinons mit reducirenden Substanzen, wenn letztere z. B. mit wässriger schwefliger Säure gekocht werden. Sie besitzen alle die folgenden Eigenschaften gemeinschaftlich: Sie bilden farblose Krystalle, schmelzen in höherer Temperatur und sublimiren theilweise, lösen sich leicht in Alkohol und Aether, werden durch oxydirende Substanzen — Salpetersäure, salpetersaures Silber, Eisenchlorid — in das entsprechende Chlorsubstitut des Chinons oder in eine Verbindung des Chlorsubstituts des Chinons und Hydrochinons verwandelt, bilden mit den Alkalien Lösungen, die sich an der Luft färben, reagiren sauer und geben in weingeistiger Lösung mit Bleizucker einen Niederschlag (diese beiden letzten Eigenschaften sind nur vom Chlorchinon nicht angegeben).

Chlorhydrochinon, $C_6 H_5 Cl O_2$. — Es bildet sich auch beim Verdunsten einer Lösung des Chinons in starker Salzsäure. — Büschelförmig vereinigte Nadeln, die schwach und eigenthümlich riechen, süsslich schmecken, sehr leicht schmelzen und beim Erkalten krystallinisch erstarren und sich leicht in Wasser lösen. (Wöhler, Städeler.)

Bichlorhydrochinon, $C_6H_4Cl_2O_2$. — Sternförmig gruppirte, sehr lange, oder kürzere dicke Nadeln, fast ohne Geruch und von brennendem Geschmack. Sie lösen sich wenig in kaltem, nicht in heissem Wasser und heisser Essigsäure, auch in erwärmter concentrirter Schwefelsäure, daraus beim Erkalten oder auf Zusatz von Wasser sich wieder abscheidend, wenig in kochender Salzsäure. Sie sublimiren schon bei 120° und schmelzen bei etwa 164° zu einer röthlichbraunen Flüssigkeit. (Städeler.)

Trichlorhydrochinon, $C_6H_3Cl_3O_2$. — Schwach aromatisch riechende Blätter, die sich wenig in kaltem Wasser lösen, in kochendem Wasser schmelzen und sich dann langsam lösen, und auch in erwärmter concentrirter Schwefelsäure löslich sind und daraus von Wasser wieder gefällt werden. Sie schmelzen und sublimiren etwas über 130°. (Städeler.)

Perchlorhydrochinon, Chlorhydranil, $C_6H_2Cl_4O_2$. — Aus heisser Essigsäure krystallisirt es in farblosen Blättchen, die nicht in heissem Wasser und heisser concentrirter Schwefelsäure löslich sind, bei 160° sich etwas, bei 220° sich stärker bräunen, darauf sublimiren und erst in höherer Temperatur schmelzen. Aus der in der Wärme mit Perchlorhydrochinon gesättigten Kalilösung setzt sich ein krystallinisches Kaliumsalz ab, das an der Luft schnell roth wird; die gelbe Lösung in Ammoniak färbt sich auf Zusatz von Salzsäure violett, ohne dass ein Niederschlag entsteht. (Städeler.)

Binitrohydrochinon, $C_6H_4(NO_2)_2O_2$, erhält man nach Strecker (Ann. 107, 233. Kurzes Lehrbuch 1860, 216) bei Zersetzung des Binitroarbutins mit verdünnter Schwefelsäure. Es krystallisirt in goldgelben Blättchen, löst sich in Kali oder Ammoniak mit purpurvioletter Farbe und die ammoniakalische Lösung hinterlässt beim Verdunsten rothe, im reflectirten Lichte metallartig goldgrün glänzende Krystalle.

§. 377. Carbohydrochinonsäure, $C_7H_6O_4 + H_2O$ (isomer mit Protocatechusäure §. 357). — Nach Hesse (Ann. 112, 52; 114, 293) bildet sich diese Säure bei Einwirkung des Broms auf wässrige Chinasäurelösung. — Das Brom wird in kleinen Mengen so lange zugefügt bis es nach dem Umschütteln und zwölfstündigem Stehen noch unverändert am Boden des Gefässes liegen bleibt; die abgegossene filtrirte und mit Wasser verdünnte Flüssigkeit wird mit kohlensaurem Blei vermischt, so lange sich dasselbe noch mit stürmischer Gasentwickelung löst, dann filtrirt, im Wasserbade zum Syrup verdunstet und dieser mehrere Mal mit Aether ausgezogen, welcher bei der Destillation braune, krystallinische Carbohydrochinonsäure zurücklässt. Zur Reinigung wird sie aus salzsäurehaltigem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. — Die Carbohydrochinonsäure setzt sich aus der concentrirten Lösung in farblosen Nadeln an, die sich von selbst in gelbbraune Körner und Blättchen umsetzen, schmeckt sauer und zugleich bitter, löst sich sehr leicht in Alkohol, Aether und heissem Wasser, in 40 bis 50 Th. Wasser von 17°, verliert bei 85° bis 100° das Krystallwasser, schmilzt bei 207°, erstarrt bei 160° bis 170° wieder strahlig krystallinisch und zerlegt sich in höherer Temperatur in Kohlensäure und Hydrochinon:

$$C_7H_6O_4 = CO_2 + C_6H_6O_2.$$

Concentrirte Salpetersäure löst sie mit Heftigkeit unter Bildung von Oxalsäure, concentrirte Schwefelsäure und Schwefelsäureanhydrid lösen sie mit brauner Farbe. Brom löst sich in der wässrigen Lösung allmälig unter Gasentwickelung. Die geringste Menge Eisenchlorid bringt in der wässrigen Carbohydrochinonsäure eine intensiv chromgrüne Färbung hervor, die sich beim Kochen der Flüssigkeit oder an der Luft nicht ändert, aber von überschüssigem Eisenchlorid und Säuren aufgehoben wird; die löslichen Salze werden auf Zusatz von Eisenchlorid violett, dann purpurviolett und dann chromgrün gefärbt. — Die wässrige Lösung fällt Bleizucker weiss, Brechweinstein graugelb, scheidet aus salpetersaurem Silber und Sublimat die Metalle ab und verwandelt Kupferoxydhydrat in Kupferoxydul; Leimlösung wird nicht von ihr gefällt.

Das Ammoniumsalz scheidet sich zugleich mit braunen Substanzen in concentrisch gruppirten Prismen beim Einleiten von Ammoniak in die ätherweingeistige Lösung der Säure ab. — Wird über trockne gepulverte Säure trocknes Ammoniakgas geleitet, so werden ohne Abscheidung von Wasser $2 NH_3$ aufgenommen, sie backt zusammen und bildet eine Masse, die über Schwefelsäure nicht am Gewicht verliert, an feuchter Luft Ammoniak entwickelt, sich in Wasser und theilweise in Alkohol und wasserhaltigem Aether löst. — Die erst farblosen Lösungen des Kalium-, Barium- und Magnesiumsalzes färben sich an der Luft braun. — Das Bleisalz, $C_7H_5PbO_4, Pb_2O$, ist ein amorpher, gelblicher Niederschlag.

Carbohydrochinonsäure-Aethyläther, $C_7H_5(C_2H_5)O_4$. — Der Aether wird durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung der Säure dargestellt und aus Aether umkrystallisirt. — Farblose, concentrisch gruppirte Prismen, die leicht löslich in Alkohol und Aether sind, in heissem Wasser vor der Lösung schmelzen, neutral reagiren, bei 134° schmelzen und bei 124° wieder krystallinisch erstarren. Die wässrige Lösung giebt mit Bleizucker einen Niederschlag und reducirt Sublimat, Silberlösung und die Fehling'sche Kupferlösung.

§. 378. Bisulfohydrochinonsäure, $C_6H_6S_2O_8$ (Hesse, Ann. 110, 195). — Zu fein zerriebener Chinasäure lässt man so lange rauchende Schwefelsäure fliessen, als noch Entwickelung von Kohlenoxyd erfolgt, wobei zuletzt gelinde erwärmt wird; den braunen Syrup sättigt man nach dem Verdünnen mit Wasser mit kohlensaurem Barium, verdunstet das Filtrat im Wasserbade und reinigt das Bariumsalz durch wiederholtes Umkrystallisiren. Die freie Säure wird mit Schwefelsäure daraus abgeschieden. — Sie ist ein saurer Syrup, der leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether löslich ist. Die Lösung der Säure und ihrer Salze giebt mit Eisenchlorid eine schön blaue Färbung, die an der Luft auf Zusatz von Essigsäure und Salpetersäure langsam, von Salzsäure, Schwefelsäure, Salmiak, Chlorbarium, phosphorsaurem Natrium, Eisenchlorid, Bleizucker und anderen sehr leicht verschwindet. — Das Kaliumsalz, $2(C_6H_4K_2S_2O_8) + 3H_2O$, bildet farblose, in Wasser leicht, in Weingeist wenig lösliche Prismen, die bei 150° das Krystallwasser verlieren. — Das Ammoniumsalz schiesst in grossen Krystallen an. — Das Bariumsalz, $C_6H_4Ba_2S_2O_8 + 4H_2O$, krystallisirt in schönen Prismen, löst sich leicht in heissem Wasser, wenig in kaltem Wasser und in Weingeist, nicht in Aether, verliert unter 90° $3H_2O$, über 120° noch H_2O. — Das Bleisalz, $C_6H_4Pb_2S_2O_8 + 2PbHO$, wird von dem Bariumsalz aus einer concentrirten Bleizuckerlösung als voluminöser Niederschlag gefällt, der sich bald

in seideglänzende mikroskopische Nadeln umsetzt. — Aus Silberlösung scheiden die löslichen Salze metallisches Silber ab.

Sulfobihydrochinonsäure, $C_{12}H_{16}SO_9$ (Hesse, Ann. 110, 200). — Die Lösung des Hydrochinons in rauchender Schwefelsäure wird nach dem Verdünnen mit Wasser mit kohlensaurem Barium neutralisirt und aus dem Filtrat beim Verdunsten das Bariumsalz, $C_{12}H_{15}BaSO_9 + 3H_2O$ (?), in farblosen, concentrisch gruppirten feinen Nadeln gewonnen; es löst sich leicht in Wasser und Weingeist, verliert schon über Schwefelsäure das Krystallwasser und dann bis 160° nicht mehr am Gewicht. Mit Eisenchlorid giebt die Lösung eine dunkelblaue Färbung, mit Bleizucker nach einiger Zeit farblose Prismen und aus salpetersaurem Silber scheidet sie das Metall aus. — Die aus dem Bleisalz mit Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure färbt sich beim Verdunsten ihrer Lösung.

Bisulfobihydrochinonsäure, $C_{12}H_{14}S_2O_{11}$ (Hesse, Ann. 114, 301). — Trocknes Hydrochinon lässt man neben Schwefelsäureanhydrid unter einer Glocke stehen, setzt die zerflossene Masse nach einigen Tagen neben Wasser, um allmälige Verdünnung zu bewirken, kocht die wässrige Lösung mit kohlensaurem Blei, zieht das eingedampfte Filtrat mit Alkohol aus und zerlegt die Lösung nach Entfernung des Weingeistes mit Schwefelwasserstoff; die vom Schwefelblei befreite Flüssigkeit wird zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs etwas erwärmt, nach der Neutralisation mit kohlensaurem Kalium im Wasserbade eingedampft, mit Alkohol ausgezogen und das aus der Alkohollösung durch Verdunsten gewonnene Kaliumsalz nochmals aus wenig kochendem Weingeist umkrystallisirt. — Das Kaliumsalz, $C_{12}H_{13}KS_2O_{11}$, krystallisirt in farblosen Prismen, löst sich leicht in Wasser und kochendem Weingeist, weniger in kaltem Weingeist, zersetzt sich nicht bei 170°, wird von Eisenchlorid vorübergehend blau gefärbt, giebt mit Chlorbarium und Bleizucker keinen, mit Bleiessig einen weissen voluminösen Niederschlag und reducirt Silberlösung.

Die freie Säure kann aus dem Bleiniederschlage mit Schwefelwasserstoff abgeschieden werden; sie krystallisirt beim Verdunsten des Filtrats in farblosen oder röthlichen Blättchen, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, kaum in Aether und wird von Eisenchlorid vorübergehend blau gefärbt.

§. 379. Grünes Hydrochinon, $C_{12}H_{10}O_4(C_6H_4O_2 + C_6H_6O_2)$. — Diese Verbindung, welche ebenfalls von Wöhler (Ann. 45, 354; 51, 152) entdeckt und beschrieben ist, kann als eine Verbindung des Chinons mit Hydrochinon angesehen werden. Sie entsteht in der That wenn man die Lösungen des Chinons und Hydrochinons vermischt, oder bei der ersten Einwirkung reducirender Substanzen — schweflige Säure, Zinnchlorür, Schwefelsäure und Zink, Alloxantin — auf Chinon, oder bei der ersten Einwirkung oxydirender Substanzen — Chlorwasser, Salpetersäure, chromsaures Kalium, Eisenchlorid, salpetersaures Silber — auf Hydrochinon. — Das grüne Hydrochinon krystallisirt in langen, sehr dünnen Nadeln, die wie die Flügeldecken der Goldkäfer glänzen, riecht schwach nach Chinon, löst sich leicht mit gelber oder grüner Farbe in Alkohol und Aether und mit braunrother Farbe in kochendem Wasser, wenig in kaltem Wasser und zerlegt sich beim Kochen mit Wasser in entweichendes Chinon und in der Lösung zurückbleibendes Hydrochinon; es schmilzt leicht und giebt ein aus grünem Hydrochinon und Chinon bestehendes Sublimat. Mit Ammoniak liefert

es eine grüne Lösung, die an der Luft dunkelrothbraun wird. Reducirende Stoffe verwandeln es in farbloses Hydrochinon, oxydirende Stoffe in Chinon. Die wässrige mit Bleizucker vermischte Lösung giebt auf Zusatz von Ammoniak einen grüngelben, rasch schmutziggrau werdenden Niederschlag.

Eine Verbindung, $C_{12}H_{10}O_4 + H_2S$, welche Wöhler (Ann. 51, 158; 69, 295) beschrieb und gelbes Sulfhydrochinon nannte, entsteht beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die weingeistige Chinonlösung. Die vom abgeschiedenen Schwefel abfiltrirte Lösung giebt beim Verdunsten im Vacuum eine gelbliche krystallinische Masse, die schon unter 100° unter partieller Zersetzung schmilzt und in weingeistiger Lösung mit Bleizucker einen weissen Niederschlag liefert.

Die Chlorsubstitute des grünen Hydrochinons sind von Städeler (Ann. 69, 307) untersucht. Sie bilden sich beim Vermischen der Lösungen der Chlorsubstitute des Chinons und Hydrochinons oder aus jenen bei der ersten Einwirkung reducirender und aus diesen bei der ersten Einwirkung oxydirender Substanzen.

1. $C_{12}H_8Cl_2O_4$. — Ein Oel, das nach einiger Zeit zu einer grünbraunen Krystallmasse erstarrt und beim Aufbewahren in zugeschmolzenen Röhren in braunen zarten Nadeln sublimirt. Es röthet Lackmus und fällt weingeistige Bleizuckerlösung weiss.

2. $C_{12}H_4Cl_4O_4$. — Eine Verbindung mit $2H_2O$ krystallisirt in violetten oder schwarzgrünen Nadeln, die über Schwefelsäure oder bei 70° das Krystallwasser verlieren und gelb werden, sich leicht mit gelber Farbe in Weingeist, Aether und heissem Wasser lösen und daraus in gelben (wasserfreien) und violetten (wasserhaltigen) Krystallen wieder anschiessen, sich kaum in kaltem Wasser, mit gelber Farbe in concentrirter Schwefelsäure und mit tiefrother Farbe in heisser concentrirter Essigsäure lösen. — Die wasserfreien gelben Krystalle werden jedes Mal beim Erhitzen über 110° roth, schmelzen bei 120° und sublimiren in gesonderten Krystallen von Bichlorchinon und Bichlorhydrochinon und bilden mit Kali und Ammoniak chromgrüne Lösungen, welche an der Luft schnell rubinroth werden.

3. $C_{12}Cl_6H_4O_4$. — Beim Kochen des Trichlorchinons mit geringen Mengen schwefliger Säure scheiden sich aus der rothbraunen Flüssigkeit braune, zähe Oeltropfen ab.

§. 380. Chloranil-Aethylperchlorhydrochinon, $C_{14}H_6Cl_8O_4$,

(Hesse, Ann. 114, 309. — Derselbe nennt diese Verbindung Biquadrichloräthylhydrochinon und schreibt ihre Formel $C_6H(C_2H_4)Cl_4O_2 + C_6H_2Cl_4O_2$. Mir scheint sie in die Gruppe des grünen Hydrochinons zu gehören und ihre Formel $C_6H(C_2H_4)Cl_4O_2 + C_6Cl_4O_2$ zu sein). — Durch die erwärmte Lösung des Perchlorchinons in starkem Weingeist wird schweflige Säure geleitet, die gelbbraune Flüssigkeit mit kochendem Wasser vermischt und der bräunliche Niederschlag durch Krystallisation aus Benzin oder durch Sublimation gereinigt. — Die Verbindung krystallisirt aus kochendem Benzin in farblosen, langen Blättern, aus siedender Essigsäure in kleinen Blättchen, löst sich leicht in Aether und Alkohol, kaum in Wasser und den schwefligsauren Alkalien,

schmilzt bei 236°, sublimirt aber schon bei 210° fast unverändert. Die alkoholische Lösung reagirt anfangs neutral, wird nach einiger Zeit sauer, färbt sich braun und scheidet schwarze, metallglänzende Prismen ab; Chlor, Brom und unterchlorigsaures Natrium fällen Chloranil; ammoniakalische Bleizuckerlösung erzeugt einen gelben Niederschlag. Beim Zusammenreiben mit Aetzkalk und einem Tropfen Wasser entsteht eine schön grüne Färbung. — Concentrirte Schwefelsäure löst sie in der Wärme mit röthlicher Farbe und scheidet sie beim Erkalten fast unverändert wieder ab. Ammoniak löst sie schwierig; weingeistige Kalilösung nimmt sie leicht auf, färbt sich damit nach kurzer Zeit braun und setzt eine braune amorphe Substanz und ein krystallisirtes Kaliumsalz ab.

Chloranil-Acetylperchlorhydrochinon, $C_{14}H_4Cl_8O_5$ (Hesse, ibid. — Derselbe nennt diese Verbindung Biquadrichloracetylhydrochinon, $C_6H(C_2H_3O)Cl_4O_2 + C_6H_2Cl_4O_2$, siehe oben). — Die Lösung des Chloranils in erwärmtem Eisessig wird anhaltend mit schwefliger Säure behandelt, verdunstet und der Rückstand sublimirt. — Farblose Blättchen, die bei 230° schmelzen und sich dunkel färben und noch unter dieser Temperatur sublimiren, sich gegen Lösungsmittel und Aetzkalk wie die vorige Verbindung verhalten, in alkoholischer Lösung mit Bleizucker einen gelben Niederschlag geben und beim Kochen mit Eisenchlorid einen gelbbraunen amorphen Niederschlag und beim Erkalten dünne Blättchen liefern.

Die Lösung des Chloranils in Essigsäureanhydrid verändert sich nicht beim Einleiten von schwefliger Säure.

§. 381. Thymoil, $C_{12}H_{16}O_2$ (Lallemand, Ann. 101, 120; 102, 121. Stenhouse, Ann. 98, 314). — Das Thymol, $C_{10}H_{14}O$ (mit dem Phenylalkohol homologe Verbindung, welche das Stearopten des Thymianöls, Monardaöls und Oels von Ptychotis ajowan ausmacht), wird mit überschüssiger (mit 5 bis 6 Th. Wasser) verdünnter Schwefelsäure und Braunstein in einer Retorte vermischt; unter starker Wärmeentwickelung gehen Wasser, Ameisensäure und bald krystallinisch erstarrende Oeltropfen von Thymoil über, welche letztere durch Umkrystallisiren aus Weingeist und Aether gereinigt werden. — Orangegelbe vierseitige Blättchen, die stark aromatisch riechen, bei 48° zu einer dunkelgelben Flüssigkeit schmelzen, bei 100° stark verdampfen und bei 235° sehr reichlich sublimiren, wobei sich ein Theil unter Bildung eines rothen öligen, beim Erkalten violett erstarrenden Rückstandes zersetzt. Das Thymoil löst sich kaum in Wasser, schwer in Alkohol, leicht in Aether. Concentrirte Schwefelsäure und rauchende Salpetersäure lösen es in der Kälte unverändert, in der Wärme tritt Zersetzung ein. Chlor bildet in der Wärme langsam Substitutionsproducte. Alkalien lösen es langsam und die Lösungen färben sich an der Luft unter Sauerstoffabsorption schwarzbraun, wobei eine schmutziggelbe, nicht krystallisirende Säure (Thymoilsäure) entsteht. Wässrige schweflige Säure verwandelt es in Thymoilol.

Wird das Thymoil einige Tage im zugeschmolzenen Rohre den Sonnenstrahlen ausgesetzt, so färbt es sich schwarz, giebt an Alkohol Thymoilol und Thymeïd ab und es bleibt ein citronengelbes krystal-

linisches Product, Oxythymoil, $C_{12}H_{16}O_3$, in geringer Menge zurück; dieses löst sich nicht in Wasser, Alkohol und den Alkalien, wenig in Aether und schmilzt bei 190°.

Geschmolzenes Thymoil absorbirt langsam Ammoniakgas unter Umwandlung in einen dunkelrothen, unkrystallisirbaren, spröden, bei 100° erweichenden und in Alkohol löslichen Körper, welcher Thymoilamid ($C_{12}H_{17}NO$) ist.

Thymoilol, $C_{12}H_{18}O_2$. — Wässrige schweflige Säure verwandelt das Thymoil in einigen Tagen in eine weisse Substanz, die beim Erkalten der verdünnten alkoholischen Lösung in kleinen farblosen vierseitigen Prismen krystallisirt. Sie sind wenig in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich, schmelzen bei 145°, sieden ohne Zersetzung bei 290°. Bei Mischung der Lösungen von Thymoilol und Thymoil in siedendem Alkohol fällt Thymeïd, das auch durch Einwirkung oxydirender Substanzen (Eisenchlorid, Chlorwasser, verdünnte Salpetersäure) aus dem Thymoilol hervorgebracht wird.

Thymeïd, $C_{24}H_{34}O_4$ ($C_{12}H_{16}O_2$, $C_{12}H_{18}O_2$). — Es fällt aus der dunkelrothen Lösung in siedendem Alkohol beim Erkalten in prismatischen Krystallen, die im durchfallenden Lichte violette, im reflectirten metallglänzende Bronzefarbe zeigen.

---

§. 382. Oroselonalkohol, $C_7H_6O_2$ $\left(\begin{matrix} C_7H_5O \\ H \end{matrix}\Big\} O\,?\right)$ (Schnedermann und Winkler, Ann. 51, 315). — Die beiden Verbindungen Athamantin und Peucedanin können als die Valeriansäure- und Angelicasäureäther dieses Alkohols betrachtet werden. Das Peucedanin zerlegt sich nach Wagner mit weingeistigem Kali in Angelicasäure und Oroselonalkohol, die Salzsäureverbindung des Athamantins beim Kochen mit Wasser in denselben Alkohol und Valeriansäure. — Er krystallisirt, auf diese Weise aus dem Athamantin gewonnen, beim Erkalten der wässrigen Lösung in feinen Nadeln, die nach dem Trocknen eine lockere seideglänzende Masse bilden, löst sich leicht in Alkohol und Aether, in Alkalien mit gelber Farbe und wird durch Säuren wieder in farblosen Nadeln gefällt; in Ammoniak ebenfalls mit gelber Farbe und diese Lösung giebt mit essigsaurem Blei einen gelben Niederschlag. Beim Erhitzen schmilzt er, scheint sich aber nicht ohne Zersetzung zu verflüchtigen.

Den Aether dieses Alkohols, das Oroselon, $\begin{matrix} C_7H_5O \\ C_7H_5O \end{matrix}\Big\} O$, gewinnt man beim Erhitzen der Salzsäureverbindung des Athamantins, bis keine Valeriansäure mehr entweicht, und Umkrystallisiren des Rückstandes aus heissem Weingeist. Er scheidet sich in warzenförmigen aus feinen Nadeln zusammengesetzten Massen aus, ist ohne Geruch und Geschmack, löst sich nicht in Wasser, nicht bedeutend in Alkohol und Aether, schmilzt bei 190° und zersetzt sich in höherer Temperatur; nach dem Schmelzen erstarrt er nicht wieder krystallinisch und setzt sich auch aus der weingeistigen Lösung in Oeltropfen ab. Von Kali und Am-

moniak wird er in geringer Menge mit gelber Farbe gelöst und Säuren erzeugen in diesen Lösungen einen gelblichweissen Niederschlag.

Die Ansicht, dass die Verbindung $C_7 H_6 O_2$ ein Alkohol sei, ist noch nicht durch die künstliche Bildung zusammengesetzter Aether bestätigt.

§. 383. Athamantin, $C_{24} H_{30} O_7 \left[2\left(\begin{matrix}C_5 H_9 O\\ C_7 H_5 O\end{matrix}\right\} O\right) + H_2 O?\right]$. — Von Schnedermann und Winkler 1844 (Ann. 51, 315) untersucht. Es findet sich in der Wurzel und dem halbreifen Samen von Athamantha oreoselinum (nicht in den Blättern und in A. cervaria und A. libanotis). — Der weingeistige Auszug der genannten Pflanzentheile wird der freiwilligen Verdunstung überlassen, das ausgeschiedene Athamantin in Weingeist von 60 bis 65 Proc. in der Wärme in solcher Menge gelöst, dass die Flüssigkeit beim Erkalten fast klar bleibt, und die Lösung an einen kalten Ort gestellt. Das Athamantin krystallisirt dann in Nadeln aus, während es sich aus einer heiss gesättigten weingeistigen Lösung beim Erkalten ölig abscheidet. — Es bildet so dargestellt eine lockere, leichte, atlasglänzende aus verfilzten, feinen Nadeln gebildete Masse, zuweilen gemengt mit grösseren, vierseitigen Prismen, welche letztere sich dann auch bilden, wenn das ölig abgeschiedene Athamantin mit dem darüber stehenden Weingeist längere Zeit an einem warmen Orte verweilt. Es riecht, namentlich in der Wärme, eigenthümlich ranzig und schmeckt bitterlich, hinterher kratzend, löst sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist, Aether, Terpentinöl und den fetten Oelen; das in feinen Nadeln Krystallisirte schmilzt bei 59° bis 60°, das in grossen Prismen Angeschossene bei ungefähr 79°, beim Erkalten bildet es erst eine weiche Masse, die allmälig krystallinisch wird; in sehr hoher Temperatur zersetzt es sich und liefert neben anderen Producten viel Valeriansäure.

Das Athamantin absorbirt trocknes Salzsäuregas und schweflige Säure. Beim Einwirken der Gase verflüssigt sich die Masse anfangs und erstarrt später durch Ausscheidung von Krystallen, welche die Zusammensetzung $C_{24} H_{30} O_7, 2 HCl$ und $C_{24} H_{30} O_7, S O_2$ zu haben scheinen. Die Metamorphosen beider Verbindungen scheinen sehr ähnlich, sind aber nur bei der Salzsäureverbindung genauer untersucht. Beim Erhitzen wird sie dünnflüssiger, entwickelt unter Aufschäumen Salzsäure und giebt ein aus Valeriansäure bestehendes Destillat, während Oroselon zurückbleibt:

$$\underset{\text{Athamantin.}}{2\left(\begin{matrix}C_5 H_9 O\\ C_7 H_5 O\end{matrix}\right\} O\right), H_2 O} = \underset{\text{Valeriansäure.}}{2 C_5 H_{10} O_2} + \underset{\text{Oroselon.}}{C_{14} H_{10} O_3}.$$

Die Salzsäureverbindung löst sich leicht in Alkohol und Aether und die alkoholische Lösung zerlegt sich beim Verdunsten in Oroselon, Valeriansäureäther und Salzsäure. Auch in heissem Wasser ist sie löslich und beim Erkalten krystallisirt Oroselonalkohol heraus:

$$\underset{\text{Athamantin.}}{2\left(\begin{matrix}C_5 H_9 O\\ C_7 H_5 O\end{matrix}\right\} O\right), H_2 O} + H_2 O = \underset{\text{Valeriansäure.}}{2 C_5 H_{10} O_2} + \underset{\text{Oroselonalkohol.}}{2 C_7 H_6 O_2}.$$

Concentrirte Schwefelsäure zerlegt das Athamantin in Valeriansäure und eine Substanz, die wahrscheinlich Oroselonalkohol ist. — Alkalien lösen das Athamantin mit brauner Farbe unter Bildung eines valeriansauren Salzes und einer durch Säuren fällbaren gelblichweissen, amorphen Substanz, die mit dem Oroselon in ihren Eigenschaften Aehnlichkeit besitzt.

Das Athamantin löst sich in kalt gehaltener rauchender Salpetersäure und Wasser fällt einen amorphen, gelben, pulvrigen Körper, der in Alkohol, Aether und Ammoniak leicht löslich und vielleicht $C_{24}H_{27}(NO_2)_3O_7$ zusammengesetzt ist (Geyger, Ann. 110, 359). — Wässriges Brom verwandelt es in eine gelbe harzige Masse. Verdünntes Chlorwasser vorsichtig zu der mit Wasser vermischten weingeistigen Athamantinlösung gesetzt, fällt eine hellgelbe, harzige Substanz ($C_{24}H_{29}ClO_7$?), im trocknen Chlorgase wird es gelb und dickflüssig und entwickelt Valeriansäure (Geyger l. c.).

§. 384. Peucedanin, Imperatorin, $C_{12}H_{12}O_3$ $\left(\begin{matrix}C_7H_5O\\C_5H_7O\end{matrix}\Big\}O\right)$. — Das Peucedanin wurde von Schlatter (Ann. 5, 201) in der Wurzel von Peucedanum officinale, das Imperatorin von Osann (Buchn. Repert. 39, 26) in der Wurzel von Imperatoria obstruthium entdeckt und die Identität beider Verbindungen von Wagner (Journ. f. prakt. Chem. 62, 275) nachgewiesen. Untersucht wurden sie vorzüglich noch von Wackenroder (Archiv der Pharm. 37, 341), Erdmann (Journ. f. prakt. Chem. 16, 42) und Bothe (ibid. 46, 371).

Alte, lufttrockne und fein zerschnittene Wurzel (1 Kilogr.) wird in einem Verdrängungsapparat mit Weingeist von 75 Proc. (zuerst mit 3 Liter, dann noch mit 1 Liter und zuletzt mit 1 Liter Wasser) bei gewöhnlicher Temperatur ausgezogen, der Auszug unter 60° (auf 1 Liter) verdunstet, worauf er sich beim Stehen in eine untere wässrige und obere braune, harzähnliche Schicht theilt. Letztere erstarrt nach dem Ausbreiten auf einer Porzellanschale nach einigen Tagen zu einer körnig krystallinischen Masse, die man durch Pressen zwischen Fliesspapier vom Oel befreit und mit dicker Kalkmilch kocht. Die beim Erkalten sich absetzende käseartige Kalkverbindung wird mit Essigsäure zerlegt und das in braunen Flocken ausgeschiedene Peucedanin durch Umkrystallisiren aus kaltem Alkohol gereinigt. — Das Peucedanin krystallisirt in farblosen, stark glänzenden Prismen ohne Geruch und Geschmack, schmilzt bei 75°, erstarrt sehr langsam beim Erkalten und bräunt sich bei 130°, wobei geringe Sublimation stattfindet; es ist unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist, Aether, den flüchtigen und fetten Oelen, auch von Alkalien wird es gelöst und von Säuren wieder aus den Lösungen gefällt.

Bei Behandlung mit weingeistigem Kali zerfällt es in Angelicasäure und Oroselonalkohol:

$$\underset{\text{Peucedanin.}}{\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_5H_7O\end{matrix}\right\}O} + H_2O = \underset{\text{Oroselon-alkohol.}}{C_7H_6O_2} + \underset{\text{Angelica-säure.}}{C_5H_8O_2}.$$

Salpetersäure erzeugt aus dem Peucedanin Nitropeucedanin und Styphninsäure. (Bothe.)

Nitropeucedanin, $C_{12}H_{11}(NO_2)O_3$. — In auf 60° erwärmte Salpetersäure trägt man reines Peucedanin in kleinen Mengen, jedesmal bis zur erfolgten Auflösung wartend; beim Erkalten krystallisirt Nitropeucedanin als blättrige Masse, die man abpresst und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. — Farblose, biegsame Krystallblättchen, ziemlich leicht in Alkohol und Aether, nicht in Wasser löslich, über 100° schmelzend und sich zersetzend.

Bei 100° absorbirt das Nitropeucedanin trocknes Ammoniakgas und verwandelt sich in Nitropeucedamid, $C_6H_{12}(NO_2)NO_2$, nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Nitropeucedanin.}}{C_6H_{11}(NO_2)O_3} + NH_3 = H_2O + \underset{\text{Nitropeucedamid.}}{C_6H_{12}(NO_2)NO_2};$$

dieselbe Verbindung entsteht bei Behandlung des Nitropeucedanins mit weingeistigem Ammoniak. Es krystallisirt in rhombischen diamantglänzenden Prismen, die leicht in Alkohol und Aether, nicht in Wasser löslich sind und von Säuren und Alkalien in Ammoniak und Nitropeucedanin zersetzt werden.

Aromatische Verbindungen.

§. 385. Es ist wohl kaum möglich, specifische Unterschiede zwischen den Gliedern dieser Gruppe und den bisher abgehandelten aufzustellen; es finden sich viele Körper, die sowohl ihren Zersetzungen als Verbindungsverhältnissen nach eben so gut der einen als der anderen Abtheilung zugezählt werden können. Sucht man nach Reactionen, welche die Chemiker veranlasst haben mögen, diese gewiss ganz zweckmässige Theilung der organischen Verbindungen einzuführen, so lassen sich allerdings einige finden, die bei den Verbindungen der einen Abtheilung in der Regel, bei denen der anderen sehr selten eintreten. Das Verhalten der Salpetersäure kann hier beispielsweise angeführt werden: Die meisten der schon beschriebenen Verbindungen werden bei anhaltendem Kochen mit derselben in Oxalsäure oder homologe Säuren verwandelt, während die aromatischen Verbindungen sehr oft in Nitroverbindungen — Pikrinsäure, Binitrobenzin, Binitrobenzoesäure u. s. w. — übergeführt werden. Ferner weicht z. B. das Verhalten der Aldehyde gegen Ammoniak in den beiden Gruppen sehr von einander ab (siehe unten), jedoch finden wir es bei dem Furfurol (§. 265) ganz so wie bei den aromatischen Aldehyden.

Durch tief eingreifende Zersetzungen, z. B. durch trockne Destillation, kann man häufig aus Gliedern der fetten Säurengruppe aromatische Verbindungen erhalten — aus Alkohol oder Essigsäure Benzol und Phenylalkohol, wenn sie in Dampfform durch glühende Röhren geleitet werden —, durch glatte mit Gleichungen zu verfolgende Reactionen dagegen nur selten. — Bildung der Benzoesäure aus Aceton (S. 298).

Auch aus der Basicität der Elemente können wir nicht, wie es bisher so häufig der Fall war, die Basicität der Radicale berechnen (vergl. §. 5), oder wir müssten eine andere Atomigkeit als Ꞓ = vieratomig, Ꞓ_2 = sechsatomig u. s. w. annehmen. Schon das einfachste Radical der aromatischen Verbindungen, Phenyl, $\text{Ꞓ}_6\text{H}_5$, zeigt sich nicht neunatomig, wie die Rechnung nach obiger Annahme ergiebt, sondern in allen seinen Verbindungen einatomig. Leitet man die Basicität der Radicale dagegen aus den Eigenschaften seiner Verbindungen ab, so wird man einen überraschenden Parallelismus zwischen vielen Reihen der fetten Säurengruppe und der aromatischen Gruppe bemerken.

Den Ausgangspunkt in der Gruppe der fetten Säuren bildeten die mit dem Weingeist homologen Alkohole; bei den aromatischen Verbindungen finden wir zwei isomere Reihen homologer Alkohole, die Phenyl- und Benzylreihe, von denen schwierig anzugeben ist, welche dem Holzgeist, Weingeist u. s. w. entspricht, welche zur Benzoesäure, Toluylsäure in demselben Verhältniss steht, wie Holzgeist, Weingeist u. s. w. zur Ameisensäure, Essigsäure u. s. w.

Es lassen sich daher die folgenden parallelen Reihen aufstellen:

$\left.\begin{matrix}\text{Є}H_3\\H\end{matrix}\right\}\Theta$, Methylalkohol.	$\left.\begin{matrix}\text{Є}_6H_5\\H\end{matrix}\right\}\Theta$. Phenylalkohol.	
$\left.\begin{matrix}\text{Є}_2H_5\\H\end{matrix}\right\}\Theta$, Aethylalkohol.	$\left.\begin{matrix}\text{Є}_7H_7\\H\end{matrix}\right\}\Theta$, Cressylalkohol.	$\left.\begin{matrix}\text{Є}_7H_7\\H\end{matrix}\right\}\Theta$. Benzylalkohol.
$\left.\begin{matrix}\text{Є}H_3\\Cl\end{matrix}\right\}$, Methylchlorür.	$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\Cl\end{matrix}\right\}$. Phenylchlorür.	
$\left.\begin{matrix}\text{Є}_2H_5\\Cl\end{matrix}\right\}$, Aethylchlorür.	$\left.\begin{matrix}\text{Є}_7H_7\\Cl\end{matrix}\right\}$, Cressylchlorür.	$\left.\begin{matrix}\text{Є}_7H_7\\Cl\end{matrix}\right\}$. Benzylchlorür.
$\left.\begin{matrix}\text{Є}H_3\\H\end{matrix}\right\}$, Methylwasserstoff.	$\left.\begin{matrix}\text{Є}_6H_5\\H\end{matrix}\right\}$. Phenylwasserstoff (Benzol).	
$\left.\begin{matrix}\text{Є}_2H_5\\H\end{matrix}\right\}$, Aethylwasserstoff.	$\left.\begin{matrix}\text{Є}_7H_7\\H\end{matrix}\right\}$. Benzylwasserstoff oder Cressylwasserstoff (Toluol).	
$\left.\begin{matrix}\text{Є}H_3\\H\\H\end{matrix}\right\}N$, Methylamin.	$\left.\begin{matrix}\text{Є}_6H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N$. Phenylamin (Anilin).	
$\left.\begin{matrix}\text{Є}_2H_5\\\text{Є}_2H_5\\\text{Є}_2H_5\end{matrix}\right\}N$, Triäthylamin.		$\left.\begin{matrix}\text{Є}_7H_7\\\text{Є}_7H_7\\\text{Є}_7H_7\end{matrix}\right\}N$. Tribenzylamin.
$\left.\begin{matrix}\text{Є}_2H_3\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta$, oder $\left.\begin{matrix}\text{Є}(\text{Є}H_3)\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta$, oder $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\text{Є}H_3\\\text{Є}\Theta\end{matrix}\right\}\\H\end{matrix}\right\}\Theta$, Essigsäure oder Methylameisensäure.		$\left.\begin{matrix}\text{Є}_7H_5\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta$, oder $\left.\begin{matrix}\text{Є}(\text{Є}_6H_5)\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta$, oder $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\text{Є}_6H_5\\\text{Є}\Theta\end{matrix}\right\}\\H\end{matrix}\right\}\Theta$, Benzoesäure oder Phenylameisensäure.

Zersetzung dieser Säuren bei der Destillation mit Alkalien:

$$\left.\begin{matrix}\text{Є}(\text{Є}H_3)\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta = \text{Є}\Theta_2 + \left.\begin{matrix}\text{Є}H_3\\H\end{matrix}\right\}.$$

Methylwasserstoff.

$$\left.\begin{matrix}\text{Є}(\text{Є}_6H_5)\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta = \text{Є}\Theta_2 + \left.\begin{matrix}\text{Є}_6H_5\\H\end{matrix}\right\}.$$

Phenylwasserstoff (Benzol).

Die Alkohole der Phenylreihe liefern bei Behandlung mit oxydirenden Substanzen keine der Benzoesäure homologe Säure, die Alkohole der Benzylreihe verhalten sich aber bei der Oxydation wie der Weingeist: wie sich dieser erst in Acetaldehyd, dann in Essigsäure verwandelt, so jener in Benzaldehyd und Benzoesäure. — Es ist endlich noch zu bemerken, dass wir von mehreren aromatischen Säuren zwei Modificationen kennen — Benzoesäure und Salylsäure, αToluylsäure und βToluylsäure.

Die den zweibasischen Glycolalkoholen und überhaupt den mehrsäurigen Alkoholen in der Gruppe der fetten Säuren entsprechenden Verbindungen sind in der Gruppe der aromatischen Verbindungen unbekannt.

Die Säuren, welche sich zur Benzoesäure verhalten, wie die Glycolsäure und Oxalsäure zur Essigsäure, sind dagegen schon aufgefunden:

$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O$, Essigsäure.	$\left.\begin{matrix}C_2H_2O\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$, Glycolsäure.	$\left.\begin{matrix}C_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$. Oxalsäure.
$\left.\begin{matrix}C_3H_5O\\H\end{matrix}\right\}O$, Propionsäure.	$\left.\begin{matrix}C_3H_4O\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$, Milchsäure.	$\left.\begin{matrix}C_3H_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$. Malonsäure.
$\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\H\end{matrix}\right\}O$, Benzoesäure.	$\left.\begin{matrix}C_7H_4O\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$. Salicylsäure (Benzlactinsäure).	
$\left.\begin{matrix}C_8H_7O\\H\end{matrix}\right\}O$, Toluylsäure.	$\left.\begin{matrix}C_8H_6O\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$, Kressotinsäure (Tolactinsäure).	$\left.\begin{matrix}C_8H_4O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$. Phtalsäure.

Der Milchsäure entsprechen bei den aromatischen Verbindungen zwei isomere Säuren, $C_7H_6O_3$, Salicylsäure und Benzlactinsäure (Oxybenzoesäure), von denen schwierig mit Sicherheit anzugeben ist, welche die eigentlich correspondirende Säure ist. Auch zwei Verbindungen sind bekannt, die zur Salicylsäure und Benzlactinsäure sich verhalten, wie Alanin zur Milchsäure:

$C_3H_7NO_2$, Alanin.	$C_3H_6O_3$. Milchsäure.
$C_7H_7NO_2$, Anthranilsäure.	$C_7H_6O_3$. Salicylsäure.
$C_7H_7NO_2$, Benzalanin (Amidobenzoesäure).	$C_7H_6O_3$. Benzlactinsäure (Oxybenzoesäure).

Wie aus dem Alanin mit salpetriger Säure die Milchsäure dargestellt werden kann, so erhält man aus der Anthranilsäure die Salicylsäure und aus dem Benzalanin die Benzlactinsäure. — Der Darstellung des Alanins aus der Propionsäure (durch Erhitzen der Chlorpropionsäure mit Ammoniak) entspricht die Darstellung der Benzlactinsäure aus der Benzoesäure (durch Behandlung der Nitrobenzoesäure mit Schwefelammonium); dieses scheint der Ansicht günstig, dass die correspon-

direnden Verbindungen Alanin und Benzalanin, sowie Milchsäure und Benzlactinsäure sind. Ich habe es daher vorgezogen, die Amidobenzoesäure Benzalanin und die Oxybenzoesäure Benzlactinsäure (und ähnlich die homologen und correspondirenden Verbindungen) zu nennen.

In demselben Verhältniss, wie die Acrylsäuren (§. 215) zu den mit der Essigsäure homologen Säuren stehen, steht auch die Zimmtsäure zur Benzoesäure; wie jene beim Schmelzen mit Kalihydrat Essigsäure und eine mit ihr homologe Säure liefern, so giebt diese bei gleicher Behandlung Essigsäure und Benzoesäure.

Es ist in neuerer Zeit eine wichtige Zersetzung der salpetrigen Säure mit mehreren vom Typus Ammoniak sich ableitenden Verbindungen entdeckt (Griess, Ann. 213, 201 und 334; 117, 1; Supplement 1861, 1, 100), welche hier als Nachtrag zu den §. 41 erwähnten Reactionen angeführt werden soll. Diese neue Reaction besteht darin, dass an die Stelle von 3 At. H eine äquivalente Menge des in so vielen Fällen dreiatomig erscheinenden Stickstoffs, also 1 At. N, tritt; schon bei der Vergleichung der empirischen Formeln zeigt sich dieses Verhältniss deutlich:

$Є_{6}H_{5}N_{3}Θ_{5}$ Amidodinitrophenylalkohol.	liefert	$Є_{6}H_{2}N_{4}Θ_{5}$. Azodinitrophenylalkohol.
$2Є_{7}H_{7}NΘ_{2} = Є_{14}H_{14}N_{2}Θ_{4}$ 2 Mol. Benzalanin.	»	$Є_{14}H_{11}N_{3}Θ_{4}$. Azobenzalanin.
$2Є_{8}H_{9}NΘ_{3} = Є_{16}H_{18}N_{2}Θ_{6}$ 2 Mol. Anisalanin.	»	$Є_{16}H_{15}N_{3}Θ_{6}$. Azoanisalanin.
$2Є_{6}H_{7}N = Є_{12}H_{14}N_{2}$ 2 Mol. Anilin.	»	$Є_{12}H_{11}N_{3}$. Azophenyldiamin.
$Є_{12}H_{11}N_{3}$ Azophenyldiamin.	»	$Є_{12}H_{8}N_{4}$. Diazophenyldiamin.
$Є_{6}H_{7}N_{3}Θ_{2}$ Nitrophenyldiamin.	»	$Є_{6}H_{4}N_{4}Θ_{2}$. Azonitrophenyldiamin.

Die neuen Verbindungen bilden sich nach der Gleichung:

$$Є_{6}H_{5}N_{3}Θ_{5} + NHΘ_{2} = Є_{6}H_{2}N_{4}Θ_{5} + 2H_{2}Θ.$$

Amidodinitrophenylalkohol. Azodinitrophenylalkohol.

$$Є_{14}H_{14}N_{2}Θ_{4} + NHΘ_{2} = Є_{14}H_{11}N_{3}Θ_{4} + 2H_{2}Θ.$$

2 Mol. Benzalanin. Azobenzalanin.

Bemerkenswerth ist, dass in den meisten Fällen der Stickstoff an die Stelle von 3 At. H tritt, die zwei Molecülen der ursprünglichen Verbindung angehören und dadurch das Zusammentreten dieser beiden Molecüle zu einem einzigen bewirken; wird bei gewissen Zersetzungen das Atom N wieder durch einatomige Radicale ersetzt, so tritt auch wieder Zerfallen in 2 Mol. ein. Z. B.:

$$Є_{14}H_{11}N_{3}Θ_{4} + HCl = Є_{7}H_{5}ClΘ_{2} + Є_{7}H_{7}NΘ_{2}.$$

Azobenzalanin. Chlorbenzoesäure. Benzalanin.

Einsäurige Alkohole, $\left.\begin{matrix}Ꞓ_n H_{2n-7}\\ H\end{matrix}\right\}Ɵ$.

§. 386.

	Formel und Gewicht eines Molecüls.		Schmelzpunkt.	Siedepunkt.	Spec. Gewicht.	Spec. Gew. d. Dampfes (ber.).	Spec. Volumen (ber.).
Phenylalkohol (Carbolsäure)	$\left.\begin{matrix}Ꞓ_6 H_5\\ H\end{matrix}\right\}Ɵ$	94	34° bis 35°	188°	1,0597 bei 32°,9 (1,0808 bei 0°)	3,25	106,8
Cressylalkohol	$\left.\begin{matrix}Ꞓ_7 H_7\\ H\end{matrix}\right\}Ɵ$	108		203°		3,78	128,8
Phlorylalkohol	$\left.\begin{matrix}Ꞓ_8 H_9\\ H\end{matrix}\right\}Ɵ$	122	(bei — 18° noch flüssig)	ungefähr 220°	1,0374 bei 12°	4,22	150,8
Thymylalkohol....	$\left.\begin{matrix}Ꞓ_{10} H_{13}\\ H\end{matrix}\right\}Ɵ$	150	44°	230°		5,19	194,8

Die beiden ersten Glieder bilden sich häufig bei trockner Destillation organischer Substanzen (Steinkohle, Holz u. s. w.), der Phlorylalkohol ist nur aus dem Phloretin dargestellt, der Thymylalkohol kommt in einigen flüchtigen Oelen vor. — Der Phenylalkohol ist ausserdem Zersetzungsproduct sehr vieler organischer Stoffe (vergl. §. 387).

Die Alkohole und Säuren haben die Eigenschaft gemeinschaftlich, dass in ihnen der typische Wasserstoff durch Metalle ersetzt werden kann, bei den Säuren ist diese Substitution nur viel leichter zu bewirken; bei dieser Alkoholgruppe findet die Bildung der Salze jedoch eben so leicht, wie bei den Säuren Statt und man rechnet sie daher häufig zu den Säuren, nennt z. B. den Phenylalkohol eben so oft Carbolsäure.

Eine für die früher beschriebenen einsäurigen Alkohole (Weingeist und seine Homologen, Acrylalkohol) sehr charakteristische Eigenschaft fehlt diesen, sie lassen sich nämlich nicht durch oxydirende Substanzen in Aldehyde und Säuren überführen, die zu ihnen in demselben Verhältniss ständen, wie Acetaldehyd und Essigsäure zum Weingeist.

Es bilden sich bei Behandlung mit Braunstein und Schwefelsäure (ausser aus dem Thymylalkohol) noch wenig untersuchte, harzige Producte. Salpetersäure erzeugt Nitrosubstitutionsproducte, die starke Säuren sind und von welchen namentlich die Trinitroverbindung (z. B. $Ꞓ_6 H_3 (NƟ_2)_3 Ɵ$) leicht zu erhalten ist. Auch Chlor und Brom wirken nicht wie auch Weingeist, sondern veranlassen wieder die Entstehung von Substitutionsproducten.

Von den Aethern sind nur einige der Doppeläther des Phenylalkohols untersucht, die sich nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\Na\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + NaJ$$

Natrium-phenilat. Jod-äthyl. Aethyl-Phenyläther.

bilden, die aber auch auf anderen Wegen erhalten werden (z. B. der Aethyl-Phenyläther bei Destillation des äthylsalicylsauren Bariums).

Die zusammengesetzten Aether dieser Alkohole entstehen nicht beim Erhitzen mit den Säuren, auch nicht wenn noch eine stärkere Säure (Schwefelsäure oder Salzsäure) zugefügt wird, können aber bei Einwirkung der Säurechlorüre auf die Alkohole erhalten werden. Für einzelne, z. B. Benzoesäure-Phenyläther, giebt es noch andere Methoden. — Die Chlorüre der Alkohole sind noch wenig untersucht. Die Cyanüre sind zugleich die Nitrile der Benzoesäure und ihrer Homologen, — z. B. Phenylcyanür, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\Cy\end{matrix}\right\}$, ist identisch mit dem Benzonitril —, und beim Kochen mit Alkalien liefern sie die Säuren der Benzoesäurereihe.

Die Kohlenwasserstoffe, C_nH_{2n-6} (Benzol, C_6H_6, Toluol, C_7H_7, u. s. w.), verhalten sich vielleicht zu diesen Alkoholen, wie die Kohlenwasserstoffe, C_nH_{2n+2}, zu den Alkoholen, $C_{2n}H_{n+2}O$ (wie Aethylwasserstoff, C_2H_6, zum Weingeist, C_2H_6O); sie können aber auch in demselben Verhältniss zu den mit dem Benzylalkohol homologen Alkoholen stehen.

Die vom Typus Ammoniak sich ableitenden Verbindungen dieser Gruppe endlich sind das Anilin, C_6H_7N $\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N\text{, Phenylamin}\right)$, und die damit homologen Basen.

Wird durch diese Alkohole Kohlensäure geleitet, während sich Natrium in ihnen auflöst, so bilden sich die Säuren $C_nH_{2n-8}O_3$ (Salicylsäure und ihre Homologen).

§. 387. Phenylalkohol, Carbolsäure, Phenol, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}O$. — Der von Runge (Pogg. Ann. 31, 69; 32, 308) und Laurent (Journ. f. prakt. Chem. 25, 401) aus dem Steinkohlentheer dargestellte Phenylalkohol ist lange mit dem Kreosot Reichenbach's (Schweigger's Journ. 66, 301 und 345; 67, 1 und 57; 68, 352) aus Buchenholztheer verwechselt und noch jetzt wird sehr häufig unter dem Namen Kreosot ein fast reiner Phenylalkohol in den Handel gebracht. — Das aus Steinkohlentheeröl zwischen 150° bis 200° Uebergehende wird mit gesättigter Kalilauge und Kalihydrat vermischt, der weisse Krystallbrei in heissem Wasser gelöst, das aufschwimmende Oel abgehoben und die untere alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure neutralisirt. Der sich abscheidende Phenylalkohol wird mit wenig Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium entwässert, rectificirt, auf — 10° erkältet und der flüssig gebliebene Theil von den Krystallen des reinen Phenylalkohols bei Luftabschluss abtropfen gelassen.

Ausser bei der Destillation der Steinkohlen, Knochen und des Holzes tritt der Phenylalkohol bei der Destillation des Benzoeharzes, Harzes von Xantorrhoea hastilis, vieler Verbindungen der Salicylgruppe, z. B. Salicylsäure mit Kalk:

$$C_7H_6O_3 = C_6H_6O + CO_2,$$

des benzoesauren Kupfers, der Chinasäure, des chromsauren Pelosins u. s. w. auf. Sie ist nachgewiesen im Castoreum und im Harn der Menschen, Pferde und Kühe.

Der Phenylalkohol krystallisirt in langen, farblosen Nadeln, riecht eigenthümlich (nach Bibergeil) und schmeckt stark brennend und ätzend. Die Krystalle des Phenylalkohols schmelzen bei 34° bis 35° und erstarren unter bedeutender Contraction, die geringste Menge Wasser erniedrigt den Schmelz- und Erstarrungspunkt bedeutend; er siedet bei 188°, brennt angezündet mit stark russender Flamme und besitzt bei 32°,9 (im geschmolzenen Zustande) das spec. Gew. 1,0597. In Wasser ist er wenig, in Alkohol, Aether und concentrirter Essigsäure sehr leicht löslich. — Der Phenylalkohol erzeugt auf der Haut braune und weisse Flecken und wirkt selbst in kleinen Dosen giftig. Ein erst in eine wässrige Lösung des Phenylalkohols, dann in verdünnte Salzsäure getauchter Fichtenspan wird in der Sonne nach einiger Zeit blau; mit wenig Ammoniak versetzter Phenylalkohol giebt auf Zusatz von Chlorkalk eine blaue Färbung; beim Vermischen mit etwas concentrirter Schwefelsäure, Verdünnen mit Wasser und Neutralisation mit kohlensaurem Barium erhält man ein Filtrat, das von Eisenchlorid schön violett gefärbt wird. — Der Phenylalkohol reagirt nicht auf Lackmus und zerlegt nicht die kohlensauren Salze. Die Salze des Phenylalkohols werden durch Digestion mit den Oxydhydraten oder durch Fällung erhalten.

Carbolsaures Ammonium. Ammoniak wird von der Carbolsäure unter Wärmeentwickelung verschluckt und das Salz liefert bei 300° in zugeschmolzenen Röhren Anilin (vergl. dieses). — Carbolsaures Kalium. Kalium löst sich unter Wasserstoffentwickelung in Carbolsäure und es bildet sich eine aus dem Kaliumsalz bestehende Krystallmasse; dieselbe Verbindung entsteht beim Vermischen mit concentrirter Kalilauge. — Carbolsaures Barium, $C_6H_5BaO + H_2O$ (?). Die Lösung der Carbolsäure in Barytwasser liefert beim Verdunsten Krystallrinden dieser Verbindung. — Carbolsaures Blei. Bleiessig fällt aus der wässrigen Lösung der Carbolsäure einen weissen käsigen Niederschlag, der bei 138° gelblich wird und zusammenbackt und bei 200° schmilzt. Die weingeistige Lösung der Carbolsäure mit nur so viel Bleiessig vermischt, dass der Niederschlag sich beim Umschütteln noch löst, liefert beim Verdunsten ein wasserhelles Oel (C_6H_5PbO?), das auf Zusatz von Wasser basisches Salz abscheidet. Bleioxyd löst sich in kochender Carbolsäure zu einer dicken Flüssigkeit, welche auf Zusatz von einem Tropfen Weingeist zu einer weissen Masse erstarrt und sich etwas in kochendem Weingeist löst.

Mit oxydirenden Substanzen ist aus dem Phenylalkohol weder ein Aldehyd, C_6H_4O, noch eine Säure, $C_6H_4O_2$, hervorgebracht. Er färbt sich mit Chromsäure schwarz, erwärmt sich beim Auftröpfeln auf Bleisuperoxyd und tritt dann an Wasser eine Blei enthaltende Substanz ab und reducirt das Metall aus Quecksilberoxyd oder salpetersaurem Quecksilber.

Chlor entwickelt aus dem Phenylalkohol Salzsäuregas und erzeugt Bi- und Trichlorphenylalkohol; Salzsäure und chlorsaures Kalium verwandeln ihn zuerst in eine rothbraune Masse, die auch Chlorsubstitutionsproducte enthält, und zuletzt in Chloranil, $\text{C}_6\text{Cl}_4\text{O}_2$. — Brom wirkt wie Chlor. Ueber Jod scheint sich der Phenylalkohol unverändert destilliren zu lassen. — Phosphorchlorid zerlegt ihn unter heftiger Wärmeentwickelung in Phenylchlorür und Phosphorsäure-Phenyläther, zugleich tritt Phosphoroxychlorid auf; wahrscheinlich gehen zwei Zersetzungen neben einander vor sich:

$$\text{PCl}_5 + \left.\begin{matrix}\text{C}_6\text{H}_5\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{O} = \text{PCl}_3\text{O} + \left.\begin{matrix}\text{C}_6\text{H}_5\\ \text{Cl}\end{matrix}\right\} + \text{HCl}.$$

Phosphor-
chlorür.

$$\text{PCl}_5 + 4\left.\begin{matrix}\text{C}_6\text{H}_5\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{O} = \left.\begin{matrix}\text{PO}\\ (\text{C}_6\text{H}_5)_3\end{matrix}\right\}\text{O}_3 + \left.\begin{matrix}\text{C}_6\text{H}_5\\ \text{Cl}\end{matrix}\right\} + 4\,\text{HCl}.$$

Phosphorsäure-
Phenyläther.

Phosphorchlorür scheint anfangs dem Phosphorchlorid ähnlich zu wirken, aber der entstehende phosphorigsaure Phenyläther wird in der Wärme zersetzt, wobei auch Benzol auftritt. Mit Jodphosphor entsteht Phenyljodür.

Chlorthionyl (SOCl_2) und Halbchlorschwefel (S_2Cl_2) wirken mit solcher Heftigkeit auf Phenylalkohol, dass man zur Mässigung mit Aether verdünnen muss. Bei mehrtägigem Erhitzen mit dem Chlorthionyl und Aether entwickeln sich Salzsäure und schweflige Säure und es entsteht eine zähe, schwarze Masse (Carius, Ann. 111, 108).

Concentrirte Salpetersäure wirkt sehr energisch auf den Phenylalkohol und bildet aus ihm Trinitrophenylalkohol (Pikrinsäure); bei Anwendung verdünnterer Säure entstehen Nitro- und Binitrophenylalkohol.

Von concentrirter Schwefelsäure wird der Phenylalkohol unter Bildung von Phenylschwefelsäure gelöst. Beim Einleiten von Kohlensäure in den Phenylalkohol, während gleichzeitig Natrium in demselben aufgelöst wird, entsteht Salicylsäure (Kolbe und Lautemann, Ann. 115, 201).

§. 388. Chlor- und Bromsubstitutionsproducte des Phenylalkohols. — Ausser bei directer Einwirkung des Chlors oder Broms auf Phenylalkohol (Laurent, Ann. 23, 60; 43, 212) treten sie bei der Destillation der Chlor- und Bromsubstitutionsproducte der Salicylsäure mit Kalk auf (Cahours, Journ. f. prakt. Chem. 35, 84).

Bichlorphenylalkohol, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}$. — Er wurde von Laurent durch Behandlung des Steinkohlentheeröls mit Chlorgas zugleich mit dem Trichlorphenylalkohol dargestellt; heisse Sodalösung nimmt nur den Trichlorphenylalkohol auf und lässt den Bichlorphenylalkohol ungelöst. — Eigenthümlich riechendes Oel, das unzersetzt verdampft, sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löst, mit wässrigem Ammoniak übergossen zu einer Krystallmasse erstarrt, die beim Stehen an der Luft wieder Am-

moniak verliert. — Beim Kochen mit Salpetersäure entstehen sehr flüchtige Nadeln.

Trichlorphenylalkohol, $C_6H_3Cl_3O$. — Er entsteht bei Behandlung des Phenylalkohols mit Chlor (Laurent l. c.) oder mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium (Hofmann, Ann. 52, 60), bei Behandlung des Anilins mit Chlor zugleich mit Trichloranilin (Hofmann, Ann. 53, 8); beim Einleiten von Chlorgas in wässriges Saligenin und mehrmaliger Destillation des Niederschlags mit concentrirter Schwefelsäure (Piria, Journ. f. prakt. Chem. 36, 329); beim Durchleiten von Chlorgas durch in Wasser vertheilten Indigo zugleich mit etwas Trichloranilin, die man durch Destillation mit Kalilauge trennt und die zurückbleibende Kaliumverbindung des Trichlorphenylalkohols mit Säuren zerlegt (Erdmann, Journ. f. prakt. Chem. 22, 276; 25, 472).

Der Trichlorphenylalkohol krystallisirt aus Lösungen (am besten aus Steinöl) und bei der Sublimation in seideglänzenden Nadeln, schmilzt bei 44° (58°?) zu einem farblosen Oele, erstarrt beim Erkalten strahlig und siedet bei 250° unzersetzt; er riecht unangenehm durchdringend, löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, den flüchtigen und fetten Oelen, reagirt stark sauer und bildet Salze, aus deren Lösungen Säuren ihn voluminös fällen. — Rauchende Schwefelsäure löst ihn in der Wärme und beim Erkalten erstarrt die Lösung zu Nadeln. Salpetersäure löst ihn beim Sieden und beim Erkalten krystallisiren gelbe, leicht schmelz- und sublimirbare, geruchlose Schuppen. — Trichlorcarbolsaures Ammonium, $C_6H_2Cl_3(NH_4)O$, bildet Nadeln, die schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser und in Weingeist löslich sind. Das Kalium- und Natriumsalz krystallisiren auch in Nadeln. Das Silbersalz, $C_6H_2Cl_3AgO$, ist ein citronengelber Niederschlag.

Quintichlorphenylalkohol, C_6HCl_5O. — In Alkohol vertheiltes Chlorisatin oder Bichlorisatin wird anhaltend mit Chlor behandelt, das abgeschiedene Harz mit Alkohol ausgezogen, welcher Chloranil ungelöst lässt, und das durch Verdunsten der Alkohollösung wieder gewonnene Harz mit Kalilauge erwärmt; die beim Erkalten herauskrystallisirende Kaliumverbindung des Quintichlorphenylalkohols wird mit Salzsäure zerlegt (Erdmann, Journ. f. prakt. Chem. 22, 272; Laurent, ibid. 25, 469). — Weisse rhombische Säulen, schwieriger schmelzend und weniger flüchtig als der Trichlorphenylalkohol, bei der Destillation mit Wasser in langen Nadeln übergehend und dem Trichlorphenylalkohol ähnlich riechend. — Das Ammoniumsalz krystallisirt in schwer löslichen Blättern, das Kaliumsalz in Säulen und Nadeln; das Silbersalz, C_6Cl_5AgO, ist ein citronengelber Niederschlag.

Bromphenylalkohol, C_6H_5BrO (Cahours, Journ. f. prakt. Chem. 35, 84), geht bei der Destillation der Bromsalicylsäure mit Sand und etwas Baryt als farblose Flüssigkeit über.

Bibromphenylalkohol, $C_6H_4Br_2O$ (Cahours l. c.), auf gleiche Weise aus der Bibromsalicylsäure erhalten, ist ein in der Kälte krystallisirendes Oel.

Tribromphenylalkohol, $C_6H_3Br_3O$. — Phenylalkohol wird mit überschüssigem Brom behandelt, das Product mit verdünntem Ammoniak ausgekocht und das Filtrat mit Salzsäure zersetzt (Laurent, Ann. 43, 212). Ferner ist er aus Tribromsalicylsäure (Cahours) und bei Einwirkung des Broms auf Indigo (Erdmann) erhalten worden. — Unzersetzt destillirbare feine weisse Nadeln, die sich in Weingeist lösen und beim Kochen mit Salpeter-

säure Pikrinsäure bilden. — Das Ammoniumsalz krystallisirt in Nadeln und seine Lösung giebt mit den meisten Metallsalzen Niederschläge.

Nitroverbindungen des Phenylalkohols.

Nitrophenylalkohol (Nitrophenol, Nitrocarbolsäure), $Є_6 H_5 (N \Theta_2) \Theta$. — Diese Verbindung wurde 1850 von Hofmann (Ann. 75, 358) bei Behandlung des Anilins und Phenylalkohols mit verdünnter Salpetersäure erhalten und später von ihm (Ann. 103, 347) und von Fritzsche (Ann. 110, 150) ausführlicher beschrieben. — Man vermischt mittelst einer Kältemischung abgekühlte, kleine Mengen Phenylalkohol mit concentrirter Salpetersäure und setzt sogleich Wasser hinzu; oder destillirt eine wässrige Lösung des Phenylalkohols mit Salpetersäure, wobei mit den Wasserdämpfen der Nitrophenylalkohol übergeht (Hofmann). Eine Lösung von 2 Th. Phenylalkohol in 100 Th. heissem Wasser wird mit 3 Th. concentrirter Salpetersäure destillirt, wobei wegen stossweisen Siedens Vorsicht anzuwenden ist; es geht zuerst Nitrophenylalkohol, zuletzt Binitrophenylalkohol über und es bleibt in der Retorte ein Harz, welches Isonitrophenylalkohol enthält (Fritzsche). Der Nitrophenylalkohol wird durch Destillation mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether gereinigt. — Zolllange, hellgelbe Nadeln, die aromatisch riechen und schmecken, bei 45° (Fritzsche, 42° Hofmann) schmelzen und bei 26° wieder erstarren, bei 214° (Fr., 216° Hofm.) sieden, sich kaum in kaltem, leichter in heissem Wasser und leicht in Alkohol, Aether und Benzol lösen. Der Nitrophenylalkohol reagirt sauer und bildet beim Uebergiessen mit Alkalien scharlachroth gefärbte Salze, die in Wasser sehr leicht, im Ueberschuss des Alkali schwer löslich sind.

Das Ammoniumsalz setzt sich beim Einleiten von Ammoniak in eine ätherische Lösung des Nitrophenylalkohols in gelben blättrigen Krystallen ab. — Das Kaliumsalz, $2(Є_6 H_4 [N \Theta_2] K \Theta) + H_2 \Theta$, krystallisirt aus Alkohol in orangefarbenen Nadeln. — Das Bariumsalz, $Є_6 H_4 (N \Theta_2) Ba \Theta$, durch Kochen von Barytwasser mit überschüssigem Nitrophenylalkohol bis zum Entweichen des Ueberschusses erhalten, schiesst in scharlachrothen Tafeln an. — Das Silbersalz, $Є_6 H_4 (N \Theta_2) Ag \Theta$, ist ein aus orangerothen mikroskopischen Nadeln bestehender Niederschlag, der sich in der Flüssigkeit bald in grössere Krystalle verwandelt.

Die kalische Lösung scheidet bei Behandlung mit Schwefelwasserstoff Schwefel ab und es entsteht eine in weissen Nadeln krystallisirende, in Wasser, Weingeist und Aether lösliche Substanz, $\left.\begin{matrix} H_2 \\ Є_6{}'' H_4 \end{matrix}\right\} N \quad \left.\begin{matrix} Є_6{}'' H_4 \\ H \end{matrix}\right\} \Theta$ (Amidophenol), die sich an der Luft, besonders in Lösung rasch schwarz färbt. (Hofmann.)

Isonitrophenylalkohol, $Є_6 H_5 (N \Theta_2) \Theta$ (Fritzsche l. c.). — Von einer Mischung von 4 Th. Phenylalkohol und 100 Th. heissem Wasser mit 5 Th. concentrirter Salpetersäure und 20 Th. Wasser destillirt man die Hälfte ab (Nitrophenylalkohol), giesst die rückständige gelbe Flüssigkeit vom abgeschiedenen Harz, kocht dieses mit Wasser aus, vereinigt den Auszug mit dem Abgegossenen und fällt noch heiss mit überschüssiger Natronlauge; der gelbe, krystallinische Niederschlag — das Natriumsalz des Isonitrophenylalkohols — wird aus wenig heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, in kalt gesättigter Lösung mit Salzsäure bis zum Verschwinden der gelben Farbe

vermischt und der sich abscheidende, aus Nadeln bestehende Niederschlag aus 40° warmem Wasser umkrystallisirt. — Der Isonitrophenylalkohol krystallisirt aus Wasser und beim raschen Verdunsten der ätherischen Lösung in farblosen, feinen Nadeln, beim langsamen Verdunsten der ätherischen Lösung in grösseren Prismen; letztere färben sich an der Luft und im Lichte gelbröthlich, liefern aber beim Umkrystallisiren aus Wasser wieder farblose Krystalle. Alkohol löst ihn leicht und bei freiwilligem Verdunsten setzen sich aus der Lösung farblose Krystalle, beim Vermischen mit Wasser Oeltröpfchen ab, in welchen sich nach einiger Zeit bald gefärbte, bald farblose Krystalle bilden. — Die Krystalle sind geruchlos, schmelzen im trocknen Zustande bei etwa 110°, unter Wasser schon bei 40° bis 50°, können grösstentheils unzersetzt destillirt werden und verflüchtigen sich schon in niedrigerer Temperatur, sowie auch in geringer Menge mit Wasserdämpfen. — Der Isonitrophenylalkohol zersetzt die kohlensauren Alkalien und bildet zwei Reihen Salze, obgleich er nur einbasisch ist; den sauren Salzen kann mit Aether die Hälfte der Säure entzogen werden. — Das Kaliumsalz, $C_6H_4(NO_2)KO + 2H_2O$, krystallisirt aus heissem Wasser beim Abkühlen in goldgelben Krystallen, wird aus wässriger Lösung durch Kali gefällt und setzt aus der mit Essigsäure vermischten Lösung Krystalle eines sauren Salzes ab. — Das Bariumsalz, $C_6H_4(NO_2)BaO + 4H_2O$, krystallisirt aus einer Mischung des Natriumsalzes mit Chlorbarium in braungelben Tafeln; beim freiwilligen Verdunsten einer Lösung, die gleiche Molecüle dieses Salzes und des Isonitrophenylalkohols enthält, setzen sich deutliche Krystalle von der Zusammensetzung $C_6H_4(NO_2)BaO, C_6H_5(NO_2)O + 2H_2O$ ab. — Das Silbersalz, $C_6H_4(NO_2)AgO + H_2O$, wird durch Zusatz einer kalten Lösung des neutralen Natriumsalzes zu einer Silberlösung dargestellt; es entsteht zuerst ein scharlachrother Niederschlag, der später in orangefarbene Prismen von oben angegebener Zusammensetzung übergeht. Es bilden sich Niederschläge von anderer Zusammensetzung (saure Salze), wenn heisse Lösungen oder saure Salze vermischt werden.

Der Isonitrophenylalkohol wird beim Kochen mit Schwefelnatrium kaum angegriffen, von Eisenfeile und Essigsäure unter heftiger Reaction reducirt.

Bichlornitrophenylalkohol, $C_6H_3Cl_2(NO_2)O$ (Laurent, Journ. f. prakt. Chem. 40, 382). — Auf den zwischen 180° und 200° siedenden und mit Chlorgas behandelten Theil des Steinkohlentheeröls lässt man Salpetersäure einwirken, neutralisirt mit verdünntem Ammoniak, kocht mit Wasser aus und fällt aus dem Filtrat mit Salpetersäure den Bichlornitrophenylalkohol. — Er krystallisirt in gelben Säulen und löst sich leicht in Weingeist und Aether. — Das Kaliumsalz, $C_6H_2Cl_2(NO_2)KO$, krystallisirt in glänzenden Blättern, die im reflectirten Licht gelb oder roth erscheinen.

Binitrophenylalkohol, $C_6H_4(NO_2)_2O$ (Laurent, Ann. 43, 213). — Man fügt zu 10 Th. rohem (zwischen 160° bis 190° siedendem) Phenylalkohol, welcher sich in einer sehr geräumigen Porzellanschale befindet, nach und nach etwa 12 Th. käuflicher Salpetersäure, wäscht die rothbraune Masse mit Wasser, kocht sie mit verdünntem Ammoniak aus, reinigt die aus dem Filtrat nach 24 Stunden abgesetzte krystallinische Masse durch mehrmaliges Umkrystallisiren, löst sie in vielem heissem Wasser, versetzt mit Salpetersäure, filtrirt rasch von etwas braunem Harz und löst die beim Abkühlen sich absetzende Säure in kochendem Weingeist, aus dem sie beim Erkalten anschiesst. — Binitrophenylalkohol entsteht auch beim Kochen des Binitranisols mit weingeistigem Kali (Cahours, Ann. 69, 237). — Nach Griess (Ann. 113, 2) erhält man den Binitrophenylalkohol am leichtesten, wenn man in mit salpetriger Säure ge-

sättigten Weingeist so lange Pikraminsäure einträgt, als sich noch Gasentwickelung zeigt, den Weingeist dann abdestillirt und aus der rückständigen Flüssigkeit mit Wasser den Binitrophenylalkohol fällt.

Geruchlose, anfangs nicht, später sehr bitter schmeckende braungelbe Nadeln, die bei 114° schmelzen, beim Erkalten strahlig krystallinisch erstarren, in kleinen Mengen sich unzersetzt destilliren lassen, bei raschem Erhitzen verpuffen, sich kaum in kaltem, wenig in kochendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und warmer Schwefelsäure lösen und aus der Lösung in letzterer durch Wasser wieder gefällt werden. — Der Binitrophenylalkohol färbt die Haut gelb, bildet gelbe oder morgenrothe krystallisirbare Salze, die sich alle in Wasser lösen. — Das Ammoniumsalz krystallisirt in seideglänzenden feinen Nadeln, die sich wenig in Wasser und Weingeist lösen. — Das Kaliumsalz, $2(C_6H_3[NO_2]_2KO) + H_2O$, bildet schwerlösliche gelbe glänzende Nadeln. — Das Bariumsalz, $2(C_6H_3[NO_2]_2BaO) + 5H_2O$, schiesst in dicken, morgenrothen Säulen an. — Das Silbersalz ist ein rothgelber Niederschlag.

Binitrophenylalkohol giebt mit Zink und verdünnter Schwefelsäure eine rosenrothe, mit Barytwasser und Eisenvitriol eine blutrothe Flüssigkeit und bei Digestion mit wässrigem Schwefelammonium eine schwarze Flüssigkeit, aus der sich beim Erkalten schwarzbraune Nadeln von Nitrophenaminsäure absetzen. Mit Cyankalium bildet sich eine in rothen Warzen krystallisirende Substanz. (Vergl. Trinitrophenylalkohol.)

Chlordinitrophenylalkohol, $C_6H_3Cl(NO_2)_2O$ (Griess, Ann. 109, 286). — Etwa 1 Pfund Phenylalkohol wird in der Kälte 15 Stunden mit Chlor behandelt, dann in einer geräumigen Porzellanschale nach und nach mit der dreifachen Menge käuflicher Salpetersäure vermischt und zuletzt über freiem Feuer erwärmt, bis keine rothen Dämpfe mehr kommen; wegen der Entbindung unerträglich auf Augen und Respirationsorgane wirkender Dämpfe muss die Operation im Freien vorgenommen werden. Das rothe Oel wird mit Wasser gewaschen, in das Ammoniumsalz verwandelt und dieses mit Salpetersäure zersetzt. — Hellgelbe Blättchen, die sich wenig in heissem Wasser, leichter in Alkohol und Aether lösen, bei 103° schmelzen, bei 95° wieder krystallinisch erstarren und auf dem Platinblech erhitzt unverändert sublimiren. Ihr Pulver oder Dampf reizt zum Husten und Niesen, ihr Geschmack ist bitter und die Haut wird von ihnen gelb gefärbt. — Die Salze sind schwer löslich in Wasser und bilden röthliche oder gelbe Krystalle. — Das Ammoniumsalz, $C_6H_3Cl(NO_2)_2(NH_4)O$, krystallisirt in gelben, stark glänzenden Nadeln. — Das Bariumsalz, $2(C_6H_3Cl[NO_2]_2BaO) + H_2O$, schiesst in zarten gelben Nadeln an. — Das Silbersalz, $C_6H_3Cl(NO_2)_2AgO$, ist ein Niederschlag, der sich aus heisser wässriger Lösung in carmoisinrothen Blättchen absetzt.

Von Schwefelammonium wird der Chlordinitrophenylalkohol in Chlornitroamidophenylalkohol verwandelt.

Brombinitrophenylalkohol, $C_6H_3Br(NO_2)_2O$ (Laurent, Rev. scient. 6, 65). — Binitrophenylalkohol wird in erwärmtem Brom gelöst, die beim Erkalten anschiessenden Krystalle mit wenig Weingeist gewaschen, in kochendem Aether gelöst und daraus durch freiwilliges Verdunsten krystallisiren gelassen. — Er krystallisirt aus Aether in schwefelgelben, durchsichtigen Säulen, aus kochendem Wasser und Weingeist in Nadeln, schmilzt bei etwa 110°, erstarrt beim Erkalten zu einer blättrig fasrigen Masse, und

destillirt in höherer Temperatur theilweise unzersetzt; er löst sich leicht in Aether und warmer Schwefelsäure, ziemlich leicht in kochendem Weingeist und wenig in kochendem Wasser. Die Salze sind gelb oder roth und krystallisiren gut.

Das Kaliumsalz bildet gelbe, seideglänzende, in Wasser und Weingeist wenig lösliche Nadeln. — Das Bariumsalz, $C_6H_2Br(NO_2)_2BaO + 2H_2O$, krystallisirt in leicht löslichen, dunkelgelben Nadeln. — Das Silbersalz ist ein gelber, durchscheinender Niederschlag.

Der Brombinitrophenylalkohol giebt mit Eisenvitriol und Kalk eine blutrothe Lösung.

Trinitrophenylalkohol (Trinitrocarbolsäure, Trinitrophenol, Pikrinsäure, Pikrinsalpetersäure), $C_6H_3(NO_2)_3O$. — Diese Verbindung wurde schon 1788 von Hausmann entdeckt, ihre Zusammensetzung aber erst 1827 von Liebig und 1834 von Dumas festgestellt. Sie entsteht beim Einwirken der Salpetersäure auf Phenylalkohol und Derivate desselben, auf die Verbindungen der Salicylgruppe, auf Indigo, Aloe, Benzoeharz, Harz von Xantorrhoea hastilis, Seide u. s. w. — Phenylalkohol oder die bei Darstellung der Nitro- und Binitroverbindungen erhaltenen harzigen Producte, Indigo, überhaupt die oben genannten Körper, kocht man mit starker Salpetersäure, so lange noch Einwirkung stattfindet, bringt die Flüssigkeit durch Verdunsten auf ein kleineres Volum, löst die nach dem Erkalten sich bildenden gelben Krystalle in Ammoniak, reinigt das erhaltene unreine Ammoniumsalz durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist und zersetzt es endlich mit Salpetersäure. — Durch Kochen des Trinitranisol mit weingeistigem Kali hat Cahours (Ann. 69, 239) eine Säure dargestellt, die er Pikranissäure nennt und die in einigen Eigenschaften etwas vom Trinitrophenylalkohol abweichen soll, aber wahrscheinlich mit diesem doch identisch ist. — Der Trinitrophenylalkohol krystallisirt in hellgelben, glänzenden Blättern, schmeckt sehr bitter, färbt Zeuge gelb, schmilzt beim Erhitzen, erstarrt beim Erkalten krystallinisch und verflüchtigt sich in höherer Temperatur unzersetzt, verpufft aber bei zu raschem Erhitzen. Der Trinitrophenylalkohol löst sich bei 5° in 160, bei 20° in 81 und bei 77° in 26 Th. Wasser, leicht in Weingeist, Aether und in heisser Schwefelsäure und fällt aus letzterer beim Verdünnen mit Wasser wieder heraus; auch Salpetersäure löst ihn reichlich ohne Zersetzung. — Er reagirt sauer und bildet gelb gefärbte, krystallisirende Salze, die beim Erhitzen heftig verpuffen.

Das Ammoniumsalz, $C_6H_2(NO_2)_3(NH_4)O$, bildet hellgelbe, glänzende Blätter, die sich leicht in Wasser, wenig in Weingeist lösen. — Das Kaliumsalz, $C_6H_2(NO_2)_3KO$, krystallisirt in langen gelben Nadeln, welche sich in 260 Th. Wasser von 15°, in 14 Th. kochendem Wasser und nicht in Weingeist lösen. — Das Natriumsalz bildet ebenfalls gelbe Nadeln, die sich leicht in kaltem Wasser lösen. — Das Bariumsalz, $2(C_6H_2[NO_2]_3BaO) + 5H_2O$, schiesst in dunkelgelben, leicht löslichen Blättchen oder Säulen an. — Das Silbersalz, $C_6H_2(NO_2)_3AgO$, besteht aus gelben, strahlig vereinigten Nadeln, welche in Wasser leicht löslich sind.

Der Trinitrophenylalkohol zerlegt sich in Chloranil und Chlorpikrin (§. 75), wenn durch seine heisse wässrige Lösung anhaltend Chlor geleitet wird, oder wenn er mit Wasser und Chlorkalk gekocht oder mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium behandelt wird (Stenhouse,

Ann. 66, 241), ebenso verhält sich Brom (Stenhouse, Ann. 91, 307). — Er entwickelt beim Erwärmen mit Braunstein und Schwefelsäure salpetrige Dämpfe; entzündet sich beim Erwärmen mit Kalium oder Phosphor; entwickelt beim Eindampfen mit Kalilauge oder Barytwasser Ammoniak unter vollständiger Zerstörung des Trinitrophenylalkohols (Wöhler, Pogg. Ann. 13, 488). In weingeistiger Lösung wird der Trinitrophenylalkohol von Schwefelammonium zu Pikraminsäure reducirt (Girard, Ann. 88, 281. — Nitrohematinsäure Wöhler's l. c.).

Wird eine Lösung des Trinitrophenylalkohols mit einer verdünnten Lösung von Cyanmetallen vermischt, so bilden sich Salze der Isopurpursäure (Hlasiwetz, Ann. 110, 289) oder Pikrocyaminsäure (Baeyer, Jahresber. 1859, 458), mit einer concentrirten Lösung eines Cyanmetalls erhitzt sich die Mischung, entwickelt Ammoniak und setzt eine rothbraune Masse ab (Baeyer).

Der Trinitrophenylalkohol geht mit vielen Kohlenwasserstoffen — z. B. denen des Steinöls, dem Benzol, Naphtalin — krystallisirende Verbindungen ein (Fritzsche, Ann. 109, 247).

Nitrophenaminsäure, $\mathrm{C_{12}H_8(NO_2)_2(NH_2)_2O_2 + 2H_2O}$ (?) (Gerhardt und Laurent, Ann. 75, 67). — Sie bildet sich bei Einwirkung des Schwefelammoniums aus dem Binitrophenylalkohol nach der Gleichung:

$$2\,\mathrm{C_6H_4(NO_2)_2O + 6H_2S = C_{12}H_8(NO_2)_2(NH_2)_2O_2 + 4H_2O + 6S}.$$

Die Ammoniumverbindung des Binitrophenylalkohols wird mit Schwefelammonium gelinde erwärmt, worauf heftige Einwirkung stattfindet und beim Erkalten sich dicke, bräunlichschwarze Nadeln absetzen; man zersetzt das Schwefelammonium fast vollständig mit Essigsäure, kocht, filtrirt von Schwefel und lässt krystallisiren. — Schwarzbraune Nadeln, die ein gelbes Pulver geben, sich wenig in kaltem Wasser, ziemlich in Alkohol und Aether lösen, beim Erwärmen erst das Krystallwasser verlieren, dann schmelzen und unter Entwickelung einiger Blättchen und eines braunen Oels viel Kohle hinterlassen. — Das Ammoniumsalz verliert beim Verdunsten seiner Lösung das Ammoniak. — Das Kaliumsalz, $\mathrm{C_{12}H_{11}KN_4O_6}$, bildet tiefrothe, kleine krystallinische Warzen. — Das Silbersalz, $\mathrm{C_{12}H_{11}AgN_4O_6}$, ist ein gelbbrauner Niederschlag, der aus warmen Lösungen in Blättchen krystallisirt.

Man kann auch der Nitrophenaminsäure ein halb so grosses Molecül geben, $\left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{N},\ \mathrm{C_6H_3''(NO_2)}\left\}\begin{matrix}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}$, und die Salze dann als saure Salze ansehen. Die ätherische Lösung der Säure giebt bei Behandlung mit salpetriger Säure eine Verbindung, Azonitrophenol, welche man als $\mathrm{C_6H_3N_3O_3}$ oder $\mathrm{C_{12}H_6N_6O_6}$ betrachten kann, je nachdem man die Formel der Nitrophenaminsäure mit 6 oder 12 At. C annimmt (Griess, Ann. 113, 211).

Pikraminsäure (Amidodinitrophenylalkohol),

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{N} \quad \mathrm{C_6H_2''(NO_2)_2} \quad \left.\mathrm{H}\right\}\mathrm{O},$$

(Girard, Ann. 88, 281). — Das Ammoniumsalz der Säure setzt sich in kleinen dunkelrothen Krystallen ab, wenn die alkoholische, mit Ammoniak gesättigte Lösung des Trinitrophenylalkohols mit Schwefelwasserstoff behandelt wird; aus der heissen wässrigen Lösung des Ammoniumsalzes krystallisirt nach Zusatz von Essigsäure die Pikraminsäure. — Schöne rothe Nadeln, kaum in kaltem und heissem Wasser, leichter in Alkohol und Aether löslich; die Lösung ist roth gefärbt. Die Krystalle schmelzen bei 165°, erstarren beim Erkalten krystallinisch und zersetzen sich bei stärkerem Erhitzen; auf glühenden Kohlen verbrennen sie lebhaft. Schwefelsäure und Salzsäure lösen die Krystalle mit rother Farbe, Ammoniak fällt sie wieder, beim Kochen mit Salpetersäure entsteht Trinitrophenylalkohol und Chlorgas fällt aus der wässrigen Lösung des Ammoniumsalzes einen gelben pulvrigen Körper. — Die Pikraminsäure bildet krystallisirbare Salze. — Pikraminsaures Ammonium, $C_6H_4(NH_4)N_3O_5$. Es krystallisirt in orangerothen Tafeln. — Pikraminsaures Kalium, $C_6H_4KN_3O_5$. Rothe, durchsichtige Tafeln, in Wasser ziemlich, in Alkohol wenig löslich. — Pikraminsaures Barium, $C_6H_4BaN_3O_5$. Kleine seideartige rothe und goldglänzende zu Büscheln vereinigte Nadeln, welche sich wenig in Wasser und Alkohol lösen. — Pikraminsaures Silber, $C_6H_4AgN_3O_5$. Ziegelrother, amorpher Niederschlag, der sich mit siedendem Wasser zersetzt.

Die Lösung der Pikraminsäure in Weingeist oder Salpetersäure liefert mit salpetriger Säure Azodinitrophenol (Griess, Ann. 113, 205).

Chlornitroamidophenylalkohol, $\left.\begin{matrix}H\\H\\C_6H_2Cl(NO_2)\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\ \\ O\end{matrix}$ (Griess, Ann. 109, 291). — Chlordinitrophenylalkohol wird mit wässrigem Schwefelammonium digerirt, abgedampft, vom Schwefel filtrirt und aus dem Filtrat mit Essigsäure der Chlornitroamidophenylalkohol gefällt. — Die heisse wässrige Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem aus messinggelben, seideglänzenden, haarfeinen Nadeln bestehenden Krystallgewebe, schmeckt süsslich, hinterher bitter; die Krystalle lösen sich leicht in Alkohol und Aether, schwierig in Wasser, schmelzen bei 160°, erstarren bei 140° wieder zu einer krystallinischen Masse und sublimiren auf dem Platinblech unter theilweiser Zersetzung. Von Schwefelsäure und Salzsäure werden sie schon in der Kälte gelöst, von Salpetersäure unter Bildung rother Dämpfe zerlegt. — Die Salze sind gelb oder braunroth, die der Alkalien und alkalischen Erden leicht löslich, die der Metalle schwer löslich. — Das Ammoniumsalz, $C_6H_4Cl(NO_2)(NH_4)NO$, bildet gelbrothe Krystalle, deren wässrige Lösung blutroth ist und beim Verdunsten Ammoniak verliert. — Das Bariumsalz bildet braunrothe Krystalle, das Silbersalz ist ein braunrother Niederschlag.

Die alkoholische Lösung liefert bei Behandlung mit salpetriger Säure Azonitrochlorphenylsäure.

Azonitrophenol (Diazonitrophenol) $\left.\begin{matrix}N\\ C_6\overset{''}{H}_3(NO_2)\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\ O\end{matrix}$ (Griess, Ann. 113, 211). — Die bei Einwirkung des Schwefelammoniums auf Dinitrophenylalkohol entstehende Verbindung, die Nitrophenaminsäure, liefert bei Behandlung ihrer ätherischen Lösung mit salpetriger Säure einen bräunlichgelben, körnigen Niederschlag, der nach dem Waschen mit Aether reines Azonitrophenol ist. Die Bildung erfolgt nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} N \atop {\overset{\prime\prime}{\mathrm{C}_6 H_3}(N\Theta_2) \atop H}\left.\right\}\Theta + NH\Theta_2 = \left.\begin{matrix} N \\ \overset{\prime\prime}{\mathrm{C}_6 H_3}(N\Theta_2) \end{matrix}\right\}\begin{matrix} N \\ \Theta \end{matrix} + 2H_2\Theta.$$

Diphenaminsäure. Salpetrige Säure. Azonitrophenol.

Das Azonitrophenol löst sich schwer in Aether, leicht in Weingeist und setzt sich daraus beim Verdunsten als körnige Masse ab, in heissem Wasser ist es schwer und nicht ohne Zersetzung löslich, indem ein Theil sich in ein rothes, amorphes Pulver verwandelt, während aus der heiss filtrirten Lösung gelbe, mikroskopische Säulen anschiessen. Die Krystalle schmecken süsslich bitter, geben ein gelbes, am Lichte hochroth werdendes Pulver und zersetzen sich bei 100° mit der grössten Heftigkeit. In kalter Schwefelsäure und Salzsäure lösen sie sich ohne Zersetzung und werden durch Wasser wieder gefällt; mit kochender rauchender Salpetersäure entsteht ein Körper, der durch Wasser in gelben Flocken gefällt wird. Das Azonitrophenol reagirt nicht auf Pflanzenfarben; wird die alkoholische Lösung mit kohlensaurem Kalium erwärmt, so entwickelt sich Stickgas und Säuren fällen aus der eingedampften Lösung einen braunrothen, amorphen Niederschlag.

Azonitrochlorphenol (Diazonitrochlorphenol),

$$\left.\begin{matrix} N \\ \overset{\prime\prime}{\mathrm{C}_6 H_2} Cl(N\Theta_2) \end{matrix}\right\}\begin{matrix} N \\ \Theta \end{matrix}$$

(Griess, Ann. 113, 215). — Die alkoholische Lösung des Chlornitroamidophenylalkohols wird mit salpetriger Säure behandelt, oder jener in mit salpetriger Säure gesättigtem Alkohol gelöst und der in beiden Fällen erhaltene Niederschlag aus Weingeist umkrystallisirt. — Das Azonitrochlorphenol ist schwer löslich in Alkohol, Aether und heissem Wasser; aus Alkohol krystallisirt es in braunrothen säulenförmigen Krystallen, aus Aether in garbenförmig vereinigten Nadeln, aus heissem Wasser in grünlich-goldgelben Blättchen und endlich aus der Lösung in Schwefelsäure auf Zusatz von Wasser in langen fadenförmigen Krystallen; es verpufft erst über 100° und besitzt übrigens dieselben Eigenschaften wie das Azonitrophenol.

Azodinitrophenol (Diazodinitrophenol), $\left.\begin{matrix} N \\ \overset{\prime\prime}{\mathrm{C}_6 H_2}(N\Theta_2)_2 \end{matrix}\right\}\begin{matrix} N \\ \Theta \end{matrix}$

(Griess, Ann. 113, 205). — Durch eine auf 50° erwärmte Lösung der reinen Pikraminsäure in Alkohol wird salpetrige Säure geleitet; die Flüssigkeit erwärmt sich, nimmt eine gelbe Farbe an und setzt gelbe Blättchen ab, welche aus kochendem Wasser umkrystallisirt werden. — Salpetrige Säure zersetzt die in Salpetersäure gelöste Pikraminsäure auf gleiche Weise.

Das Azodinitrophenol krystallisirt in gelben Blättchen, schmeckt schwach bitter, löst sich schwierig in Alkohol und Aether, kaum in Wasser und zersetzt sich beim Kochen mit letzterem unter Abscheidung eines Harzes und rothbraunen Pulvers; beim Erhitzen verpufft es mit grosser Heftigkeit. Säuren lösen es ohne Veränderung, selbst rauchende Salpetersäure wirkt bei Siedhitze nicht ein und trocknes Chlorgas bewirkt keine Veränderung. Erwärmt man aber die alkoholische

Lösung mit kaustischen oder kohlensauren Alkalien, so entwickelt sich Stickgas und es bildet sich die Kaliumverbindung des Binitrophenylalkohols:

$$\left.\begin{matrix}N\\C_6H_2(NO_2)_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\O\end{matrix} + H_2O = C_6H_4(NO_2)_2O + 2N + O.$$

Azodinitrophenol. Binitrophenylalkohol.

Der Sauerstoff, welcher nach dieser Gleichung frei werden soll, oxydirt entweder den Alkohol, oder bildet, wenn man die Zersetzung in wässriger Lösung vornimmt, neben Binitrophenylalkohol noch ein anderes Product. — Setzt man eine alkoholische Lösung der unreinen Pikraminsäure der Einwirkung salpetriger Säure aus, so bildet sich neben geringen Mengen einer braunen Substanz nur Binitrophenylalkohol.

Isopurpursäure, Pikrocyaminsäure, $C_8H_5N_5O_6$, oder $C_8H_3N_5O_5$. — Von dieser Säure sind nur die Salze bekannt, die von Hlasiwetz (Ann. 110, 289) und von Baeyer (Jahresber. 1859, 458) untersucht wurden; ersterer gab ihr die Formel $C_8H_5N_5O_6$ und nannte sie Isopurpursäure (wegen der Aehnlichkeit ihrer Salze mit den purpursauren Salzen), letzterer nannte sie Pikrocyaminsäure, stellte die Formel $C_8H_3N_5O_5$ auf und vermuthete, dass in den von Hlasiwetz untersuchten Salzen noch 1 Mol. Krystallwasser enthalten sei. — Die Salze bilden sich beim Vermischen heisser concentrirter wässriger Lösungen der Pikrinsäure und Cyanmetalle nach der Gleichung:

$$C_6H_3N_3O_7 + 3CNK + 2H_2O = C_8H_4KN_5O_6 + CK_2O_3 + NH_3$$

(Hlasiwetz), und können als pikrinsaure Salze betrachtet werden, in welchen NO_2 durch NCy_2 substituirt ist: $C_6H_2K(NO_2)_2(NCy_2)O$ (Baeyer). Freie Blausäure wirkt auf Pikrinsäure nicht ein.

Isopurpursaures Kalium, $C_8H_4KN_5O_6$ ($C_8H_2KN_5O_5$). — Man vermischt die 60° warme Lösung von 2 Th. Cyankalium in 4 Th. Wasser mit einer heissen Lösung von 1 Th. Pikrinsäure in 9 Th. Wasser unter stetem Umrühren; die Flüssigkeit färbt sich blutroth, es tritt starker Geruch nach Blausäure und Ammoniak auf und beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem weichen Krystallbrei, der abgepresst, mit wenig Wasser zerrieben und erhitzt, mit kaltem Wasser abgewaschen und aus einer grossen Menge heissem Wasser umkrystallisirt wird. Das Salz scheidet sich in braunrothen schuppigen Krystallen ab, die das Licht grün reflectiren, sich wenig in kaltem, leichter in siedendem Wasser und verdünntem Alkohol lösen, und schon in geringer Menge grosse Quantitäten Wasser schön roth färben. Sie verpuffen bei etwa 215° mit starkem Knall, ebenso in Berührung mit concentrirter Schwefelsäure. Ihre Lösung giebt mit Silber-, Blei-, Quecksilber- und Bariumsalzen Niederschläge, mit Kupfer-, Zink-, Strontium- und Calciumsalzen keine Niederschläge; von kohlensaurem Kalium wird das Salz aus der Lösung wieder ausgefällt; Cyan lässt sich auf gewöhnliche Art in der Lösung nicht nachweisen. Beim Glühen mit Natronkalk treten nur 3 At. N als Ammoniak auf. — Versucht man aus dem Kaliumsalz mit einer anderen Säure die Isopurpursäure abzuscheiden, so tritt Zersetzung ein; die Flüssigkeit färbt sich braungelb, es tritt ein stechender Geruch (Cyansäure?) und etwas Untersalpetersäure auf und es scheiden sich braune amorphe Flocken ab, wie sie bei Zersetzung der Cyanverbindung häufig vorkommen; die filtrirte Lösung liefert nach dem Abdampfen eine gelbbraune nicht krystallisirende Masse.

Isopurpursaures Ammonium, $C_8H_4(NH_4)N_5\Theta_6$. — Es fällt auf Zusatz von Salmiak zu einer concentrirten Lösung des vorigen Salzes und bildet braunrothe, das Licht grün reflectirende kleine Krystalle.

Isopurpursaures Barium, $C_8H_4BaN_5\Theta_6$, fällt als zinnoberrother Niederschlag auf Zusatz von Chlorbarium zur Lösung des Kaliumsalzes oder entsteht bei Behandlung der Pikrinsäure mit Cyanbarium; aus heissem Wasser fällt er als purpurbraunes, grün glänzendes Pulver.

Beim Vermischen der Lösung des Kaliumsalzes mit Aetzkali färbt sie sich dunkelviolett und es fällt ein ebenso gefärbter Niederschlag, der sich aber rasch zersetzt und missfarbig wird. Das Bariumsalz mit Barytwasser zusammengerieben färbt sich auch dunkelviolett, nimmt aber bald eine Missfarbe an. Aus diesen Reactionen schliesst Hlasiwetz, dass die beschriebenen isopurpursauren Salze saure sind und in ihnen noch ein zweites Atom H durch Metalle ersetzt werden kann.

Aether des Phenylalkohols.

§. 389.

	Formel und Gewicht eines Moleculs.	Siedepunkt.	Spec. Gew.	Spec. Gew. d. Dampfes (berechnet).	Spec. Vol. (berechnet).
Phenyläther	$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}\Theta$ 170	260°		5,88	194,8
Methyl-Phenyläther (Anisol)	$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}\right\}\Theta$ 108	152°	0,991 (bei + 15°)	3,74	128,8
Aethyl-Phenyläther (Phenetol)	$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$ 122	172° (175°)		4,22	150,8
Amyl-Phenyläther (Phenamylol)	$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}\Theta$ 164	224° bis 225°		5,68	216,8

Von diesen Aethern tritt der erste zugleich mit anderen Producten bei der trocknen Destillation des benzoesauren Kupfers auf. Die übrigen werden aus den Natriumverbindungen des Phenylalkohols und den Jodüren der Alkohole gewonnen, z. B.:

$$\underset{\text{Carbolsaures Natrium.}}{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\Na\end{matrix}\right\}\Theta} + \underset{\text{Jodäthyl.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}\right\}} = NaJ + \underset{\text{Aethyl-Phenyläther.}}{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta};$$

ferner bei der Destillation der Salicylsäureäther mit Baryt, welche Bildung der des Phenylalkohols bei gleicher Behandlung der Salicylsäure entspricht:

$$\underset{\text{Salicylsäure.}}{C_7H_6\Theta_3} = C\Theta_2 + \underset{\text{Phenylalkohol.}}{C_6H_6\Theta}.$$

$$\underset{\text{Aethyl-Salicylsäure.}}{C_7H_5(C_2H_5)\Theta_3} = C\Theta_2 + \underset{\text{Aethyl-Phenyläther.}}{C_6H_5(C_2H_5)\Theta}.$$

Berücksichtigt man die Bildung des Methyl-Phenyläthers (Anisol) aus der Anissäure bei Destillation mit Baryt:

$$\underset{\text{Anissäure.}}{C_8H_8O_3} = CO_2 + \underset{\text{Anisol.}}{C_7H_8O};$$

so geschieht dieselbe offenbar, wie die Bildung des Sumpfgases aus der Essigsäure oder des Benzols aus der Benzoesäure und man kann den Methyl-Phenyläther und seine Homologen auch betrachten als die Wasserstoffverbindungen sauerstoffhaltiger Radicale:

$$\underset{\text{Sumpfgas.}}{\left.\begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix}\right\}}; \quad \underset{\text{Benzol.}}{\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\}}; \quad \underset{\text{Anisol.}}{\left.\begin{matrix} C_7H_7O \\ H \end{matrix}\right\}}; \quad \underset{\text{Phenetol.}}{\left.\begin{matrix} C_8H_9O \\ H \end{matrix}\right\}}; \quad \underset{\text{Phenamylol.}}{\left.\begin{matrix} C_{11}H_{15}O \\ H \end{matrix}\right\}}.$$

Hieraus geht hervor, dass z. B. die Anisolverbindungen (und correspondirenden Benzolverbindungen) auf folgende Weise formulirt werden können:

$$\underset{\text{Benzol.}}{\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\}}; \quad \underset{\text{Nitrobenzol.}}{\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ NO_2 \end{matrix}\right\}}; \quad \underset{\text{Binitrobenzol.}}{\left.\begin{matrix} C_6H_4 \\ (NO_2)_2 \end{matrix}\right\}}; \quad \underset{\text{Anilin.}}{\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\}N}; \quad \underset{\text{Nitranilin.}}{\left.\begin{matrix} C_6H_4(NO_2) \\ H \\ H \end{matrix}\right\}N};$$

$$\underset{\text{Anisol.}}{\left.\begin{matrix} C_7H_7O \\ H \end{matrix}\right\}}; \quad \underset{\text{Nitranisol.}}{\left.\begin{matrix} C_7H_7O \\ NO_2 \end{matrix}\right\}}; \quad \underset{\text{Binitranisol.}}{\left.\begin{matrix} C_7H_6O \\ (NO_2)_2 \end{matrix}\right\}}; \quad \underset{\text{Anisidin.}}{\left.\begin{matrix} C_7H_7O \\ H \\ H \end{matrix}\right\}N}; \quad \underset{\text{Nitranisidin.}}{\left.\begin{matrix} C_7H_6(NO_2)O \\ H \\ H \end{matrix}\right\}N}.$$

Eine weitere Ausführung dieser Speculationen werden wir später bei der Anissäuregruppe geben. (Vergl. Cannizzaro, Ann. 117, 243).

Phenyläther, $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\}O$ (List und Limpricht, Ann. 90, 209). — Die bei der trocknen Destillation des benzoesauren Kupfers erhaltenen flüssigen — von Benzoesäure und Benzoesäure-Phenyläther getrennten — Producte liefern bei fractionirter Destillation bei 260° den Phenyläther. — Farbloses, sehr angenehm nach Geranium riechendes Oel, das nicht in Wasser, schwer in Weingeist, leicht in Aether löslich ist, von weingeistigem Kali nicht verändert wird, beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure sich aber in Phenylschwefelsäure und einen Kohlenwasserstoff, C_6H_4, zerlegt, der sich auf Zusatz von Wasser abscheidet; wahrscheinlich erfolgt diese Zersetzung nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Phenyläther.}}{\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\}O} + \left.\begin{matrix} SO_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\}O_2 = \underset{\text{Phenylschwefelsäure.}}{\left.\begin{matrix} SO_2 \\ (C_6H_5)H \end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Kohlenwasserstoff.}}{C_6H_4} + H_2O.$$

Der Kohlenwasserstoff, C_6H_4, krystallisirt aus Weingeist in perlmutterglänzenden, ausgezeichnet irisirenden Blättern, schmilzt bei 69° und sublimirt in höherer Temperatur unverändert. Vielleicht verhält sich dieser Körper zum Phenylalkohol, wie Elayl zum Weingeist.

Von Chancel (Ann. 72, 281) sind bei trockner Destillation des benzoesauren Calciums zwei, dem Naphtalin isomere Kohlenwasserstoffe erhalten, von welchen der eine leicht krystallisirende bei 92°, der andere schwierig krystallisirende und in Alkohol und Aether weniger lösliche bei 65° schmilzt; vielleicht ist der letztere, der auch von Chancel und Laurent durch Ueberleiten von benzoesaurem Ammonium

über rothglühenden Baryt dargestellt wurde, identisch mit dem oben beschriebenen Kohlenwasserstoff C_6H_4.

Methyl-Phenyläther, Anisol, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\ CH_3\end{matrix}\right\}O$, oder $\left.\begin{matrix}C_7H_7O\\ H\end{matrix}\right\}$. — Das Anisol wurde zuerst 1841 von Cahours (Ann. 41, 69) bei der Destillation der Anissäure mit Baryt und bei gleicher Behandlung der Methyl-Salicylsäure erhalten; 1851 stellte derselbe Chemiker (Ann. 78, 226) diese Verbindung durch Destillation des Kaliumphenylats mit methylschwefelsaurem Kalium und Erhitzen des Kaliumphenylats mit Jodmethyl auf 100° bis 120° in zugeschmolzenen Glasröhren dar. — Das Anisol ist eine farblose, angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit, siedet bei 152°, besitzt bei 15° das spec. Gew. 0,991, löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, giebt mit Chlor, Brom und Salpetersäure Substitutionsproducte, mit englischer Schwefelsäure Sulfanisolsäure, mit rauchender Schwefelsäure oder Schwefelsäureanhydrid Sulfanisolsäure und Sulfanisolid.

Von den beiden Bromsubstituten, Bromanisol und Bibromanisol, $C_7H_6Br_2O$, ist nur das letztere rein dargestellt (Cahours, Ann. 52, 330). Es krystallisirt aus kochendem Weingeist in glänzenden Krystallblättchen, schmilzt bei 54° und sublimirt ohne Rückstand in glänzenden Tafeln.

Nitranisol, $C_7H_7(NO_2)O$ (Cahours, Ann. 74, 299). — Anisol wird allmälig in starke, mit Eis abgekühlte Salpetersäure eingetragen, das schwarze Oel mit alkalischem Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium entwässert und destillirt, worauf das reine Nitranisol bei 260° anfängt überzugehen. — Bernsteingelbe, durchsichtige Flüssigkeit, aromatisch nach bitteren Mandeln riechend, schwerer als Wasser und bei 262° bis 264° siedend. Es wird von concentrirter Schwefelsäure in der Wärme gelöst und durch Wasser wieder gefällt, von weingeistigem Kali nicht angegriffen, von Schwefelammonium in Anisidin verwandelt.

Binitranisol, $C_7H_6(NO_2)O$ (Cahours, Ann. 69, 236). — Anisol wird einige Minuten mit rauchender Salpetersäure gekocht und das auf Zusatz von Wasser sich abscheidende, butterartig erstarrende Oel in kochendem Weingeist gelöst, woraus beim Erkalten Nadeln des Binitranisols anschiessen. Die Anissäure verwandelt sich bei halbstündigem Kochen mit Salpeterschwefelsäure in ein Gemenge von Pikrinsäure und Binitranisol, welchem Kali die erstere entzieht. — Lange blassgelbe Nadeln, welche bei 85° bis 86° schmelzen, beim Erhitzen in feinen Nadeln sublimiren, sich nicht in Wasser, ziemlich leicht in kochendem Alkohol und Aether lösen und beim Kochen mit weingeistigem Kali Binitrophenylalkohol liefern. Mit Schwefelammonium entsteht Nitranisidin.

Trinitranisol, $C_7H_5(NO_2)_3O$ (Cahours, Ann. 69, 238). — Anisol wird mit Salpeterschwefelsäure behandelt oder Anissäure mit 15 Th. Salpeterschwefelsäure so lange erhitzt, bis Trübung eintritt und das auf Zusatz von Wasser sich abscheidende Oel aus heissem Alkohol umkrystallisirt. — Schwach gelbe, glänzende Tafeln, die bei 58° bis 60° schmelzen, ohne Zersetzung sublimiren, sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, concentrirter Schwefelsäure und concentrirter Salpetersäure lösen, beim

Kochen mit Kalilauge von mittlerer Concentration Pikrinsäure bilden und von Schwefelammonium in Binitranisidin verwandelt werden. — Cahours hält die aus Trinitranisol mit Kali abgeschiedene Säure für verschieden von der Pikrinsäure und nennt sie Pikranissäure (§. 388).

Chrysanissäure, $Ꞓ_7H_5(NƟ_2)_3Ɵ$ (Cahours, Ann. 74, 308). — Bei Behandlung der Anissäure mit rauchender Salpetersäure bildet sich häufig neben den Nitrosubstituten des Anisols noch diese mit der Pikrinsäure homologe Säure. — Anissäure wird $1/2$ bis $3/4$ Stunden gelinde mit rauchender Salpetersäure gekocht, das funfzehn- bis zwanzigfache Volum Wasser zugefügt, das sich abscheidende gelbe, bald erstarrende Oel mit verdünntem Ammoniak ausgezogen, das Filtrat zur Krystallisation verdunstet und die angeschossenen Krystalle des chrysanissauren Ammoniums mit Salpetersäure zerlegt. — Die Chrysanissäure krystallisirt in glänzenden gelben Blättchen, schmilzt in gelinder Wärme, erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch, sublimirt in höherer Temperatur, löst sich nicht in kaltem, wenig in heissem Wasser, leicht in heissem Alkohol und Aether. Von kochender Salpetersäure wird sie in Pikrinsäure übergeführt, mit Chlorkalklösung liefert sie viel Chlorpikrin und von überschüssigem Kali wird sie zersetzt. — Chrysanissaures Ammonium, $Ꞓ_7H_4(NƟ_2)_3(NH_4)Ɵ$, setzt sich in kleinen braunen Nadeln ab. — Chrysanissaures Silber, $Ꞓ_7H_4(NƟ_2)_3AgƟ$, ist ein gelber, flockiger Niederschlag.

Chrysanissäure-Aethyläther, $Ꞓ_7H_4(NƟ_2)_3(Ꞓ_2H_5)Ɵ$, bildet sich beim Erhitzen einer mit Salzsäuregas gesättigten alkoholischen Lösung der Säure; er wird mit Wasser gefällt und in kochendem Alkohol gelöst, woraus er in goldgelben Schüppchen krystallisirt; der Schmelzpunkt liegt bei etwa 100°.

Anisidin, $\left.\begin{matrix}Ꞓ_7H_7Ɵ\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N$ (Cahours, Ann. 74, 300). — Die alkoholische und mit Schwefelammonium vermischte Lösung des Nitranisols wird in gelinder Wärme verdunstet, mit Salzsäure vermischt und durch Verdunsten des Filtrats salzsaures Anisidin in Nadeln gewonnen, welches mit Kalilauge destillirt wird. — Das Anisidin verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen als ein Oel, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt und dessen salzsaures Salz mit Platinchlorid eine in gelben Nadeln anschiessende Verbindung liefert.

Nitranisidin, $\left.\begin{matrix}Ꞓ_7H_6(NƟ_2)Ɵ\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N$ (Cahours l. c.). — Es wird aus dem Binitranisol mit Schwefelammonium dargestellt und durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt. — Stark glänzende granatrothe Nadeln, die bei gelinder Wärme schmelzen, beim Erkalten wieder krystallinisch erstarren, bei vorsichtigem stärkerem Erhitzen sublimiren, sich nicht in kaltem, ziemlich bedeutend in kochendem Wasser und leicht in kochendem Alkohol und Aether lösen. — Das Nitranisidin wird von Brom mit Heftigkeit in ein harziges, nicht mehr basisches Product verwandelt, von rauchender Salpetersäure in eine in Säuren unlösliche, zähe Masse übergeführt und bildet mit Säuren farblose Salze.

Salzsaures Nitranisidin, $Ꞓ_7H_8N_2Ɵ_3, HCl$, krystallisirt in Nadeln, welche sich leicht in kochendem Wasser lösen und mit Chlorplatin vermischt

pomeranzenfarbene Nadeln von der Zusammensetzung $\text{Ɛ}_7 H_8 N_2 \Theta_3, H Cl, Pt Cl_2$ abscheiden.

Das Nitranisidin wird beim Erwärmen mit Chlorbenzoyl oder Chlorcinnamyl in Nitrobenzanisidin, $\left.\begin{matrix} \text{Ɛ}_7 H_6 (N \Theta_2) \Theta \\ \text{Ɛ}_7 H_5 \Theta \\ H \end{matrix}\right\} N$, und Nitrocinnasidin, $\left.\begin{matrix} \text{Ɛ}_7 H_6 (N \Theta_2) \Theta \\ \text{Ɛ}_9 H_7 \Theta \\ H \end{matrix}\right\} N$, verwandelt, welche man durch Waschen der Producte mit Säuren und Alkalien und Umkrystallisiren aus heissem Weingeist rein erhält. Das Nitrobenzanisidin krystallisirt in kleinen blondgefärbten Nadeln, ist nicht in Wasser, kaum in kaltem Weingeist, reichlicher in heissem Weingeist und wenig in Aether löslich, schmilzt bei gelindem Erwärmen und verflüchtigt sich bei stärkerem Erhitzen. Das Nitrocinnasidin krystallisirt in kleinen gelblichen Nadeln.

Binitranisidin, $\left.\begin{matrix} \text{Ɛ}_7 H_5 (N \Theta_2)_2 \Theta \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$ (Cahours l. c.). — Aus Trinitranisol mit Schwefelammonium darzustellen. — Aus heissem Alkohol krystallisirt es in schwarzvioletten Nadeln, schmilzt in gelinder Wärme und krystallisirt beim Erkalten zu einer strahligen Masse, löst sich nicht in kaltem Wasser, wenig in heissem Wasser und kaltem Alkohol, leichter in siedendem Alkohol. Mit überschüssigen Säuren bildet es krystallisirende Salze, die durch Wasser unter Abscheidung der Base zerlegt werden.

Sulfanisolid, $\left.\begin{matrix} \text{Ɛ}_7 H_7 \Theta \\ S'' \Theta_2 \\ \text{Ɛ}_7 H_7 \Theta \end{matrix}\right\}$ (Cahours, Ann. 74, 311). — In kalt gehaltenes Anisol wird Schwefelsäureanhydrid geleitet und die verdickte Masse mit Wasser vermischt; es scheiden sich Anisol und feine Krystalle von Sulfanisolid ab, während Sulfanisolsäure in Lösung bleibt; die Krystalle werden mit Wasser gewaschen und aus Weingeist umkrystallisirt. — Feine silberglänzende Nadeln, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, beim Erwärmen schmelzend und sublimirend und mit concentrirter Schwefelsäure Sulfanisolsäure bildend.

Die Sulfanisolsäure krystallisirt in Nadeln und bildet ein in glänzenden Schuppen anschiessendes Bariumsalz.

Aethyl-Phenyläther, Phenetol, $\left.\begin{matrix} \text{Ɛ}_6 H_5 \\ \text{Ɛ}_2 H_5 \end{matrix}\right\} \Theta$, oder $\left.\begin{matrix} \text{Ɛ}_8 H_9 \Theta \\ H \end{matrix}\right\}$ (Baly, Ann. 70, 269. Cahours, Ann. 74, 314; 78, 225). — Zur Darstellung destillirt man Aethyl-Salicylsäure mit Baryt oder erhitzt Kaliumphenylat mit Jodäthyl. — Aromatisch riechendes, wasserhelles Oel, leichter als Wasser und bei 172° (Cahours, 175° Baly) siedend, nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich. — In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Phenetol unter Bildung einer sogenannten gepaarten Schwe-

felsäure, mit Chlor und Brom bildet es Substitutionsproducte, mit rauchender Salpetersäure gekocht entsteht:

Binitrophenetol, $C_8H_8(NH_2)_2O$, eine in gelben Nadeln krystallisirende und in kleinen Mengen sublimirende Verbindung, die von Schwefelammonium zu

Nitrophenetidin, $\left.\begin{matrix} C_8H_8(NO_2)O \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$, einer dem Nitranisidin gleichenden Base, reducirt wird.

Nitrophenyläthyläther (Fritzsche, Ann. 110, 155). — Die Silberverbindung des Nitrophenylalkohols wird mit Jodäthyl behandelt, das Product mit Aether ausgezogen und der nach Verdunsten des Aethers bleibende Rückstand destillirt. — Weingelbe, fast geruchlose Flüssigkeit, nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich und von Alkalien beim Kochen schwierig zersetzt werdend.

Isonitrophenyläthyläther, $C_6H_4(NO_2)(C_2H_5)O$ (Fritzsche, Ann. 110, 166). — Das aus der Silberverbindung und Jodäthyl gewonnene Product wird mit Aether ausgezogen und der beim Verdunsten des Aethers bleibende krystallinische Rückstand aus Aether umkrystallisirt. — Farblose Prismen, leicht in Aether, weniger in Alkohol, nicht in Wasser löslich, eigenthümlich aromatisch riechend, bei 57° bis 58° schmelzend und in höherer Temperatur grösstentheils unzersetzt destillirend.

Vielleicht ist eine dieser beiden Verbindungen identisch mit Nitrophenetol.

Amyl-Phenyläther, Phenamylol, $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_5H_{11} \end{matrix}\right\} O$, oder $\left.\begin{matrix} C_{11}H_{15}O \\ H \end{matrix}\right\}$ (Cahours, Ann. 78, 225). — Aromatisch riechendes Oel, leichter als Wasser und bei 224° bis 225° siedend; es wird von Salpetersäure in eine ölige Nitroverbindung verwandelt, welche von Schwefelammonium in eine dem Nitranisidin homologe, krystallisirbare Base übergeführt wird.

Zusammengesetzte Aether des Phenylalkohols.

§. 390. Phenylschwefelsäure, $\left.\begin{matrix} SO_2 \\ (C_6H_5)H \end{matrix}\right\} O_2$ (Laurent, Journ. f. prakt. Chem. 25, 408). — Die Lösung des Phenylalkohols in concentrirter Schwefelsäure wird nach 24 Stunden mit Wasser vermischt, mit kohlensaurem Barium gesättigt, die aus dem Filtrat nach dem Verdunsten angeschossenen Krystalle aus Weingeist umkrystallisirt und das Bariumsalz mit Schwefelsäure zerlegt. — Die Phenylschwefelsäure bleibt beim Verdunsten ihrer Lösung im Vacuum als Syrup, ihre Salze färben Eisenchloridlösung roth. — Das Ammoniumsalz, $C_6H_5(NH_4)SO_4$, krystallisirt in kleinen Schuppen. — Das Bariumsalz, $2(C_6H_5BaSO_4) + 3H_2O$, schiesst in Nadeln an.

Phosphorsäure-Phenyläther, $\left.\begin{matrix} PO \\ (C_6H_5)_3 \end{matrix}\right\} O_3$ (Scrugham, Ann. 92, 310). — In Phenylalkohol wird so lange Phosphorchlorid eingetragen, als noch Einwirkung stattfindet, dann mit kalter Kalilauge Phosphoroxychlorid fort-

genommen und das darin unlösliche Oel rectificirt, welches bei 136° Phenylchlorür und über 360° Phosphorsäure-Phenyläther liefert. — Er ist eine geruchlose, dickflüssige, gelbliche, im reflectirten Lichte schillernde Substanz, die in niedriger Temperatur zu einer Masse farbloser Krystalle erstarrt. Salpetersäure löst den Phosphorsäure-Phenyläther unter Wärmeentwickelung und Wasser fällt ein allmälig erstarrendes gelbes Oel, Phosphorsäure-Nitrophenyläther, der mit Kalium ein schön krystallisirendes Salz bildet. — Aus dem Phosphorsäure-Phenyläther können andere Aether des Phenylalkohols gewonnen werden, wenn man ihn mit Salzen zusammenbringt: Es bildet sich mit Cyankalium Cyanphenyl, mit essigsaurem Kalium Essigsäure-Phenyläther u. s. w.

Essigsäure-Phenyläther, $\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\}O$ (Scrugham, Ann. 92, 317. Cahours, Ann. 92, 316). — Eine alkoholische Lösung des Phosphorsäure-Phenyläthers wird mit essigsaurem Kali gekocht und destillirt; bei 190° geht der Essigsäure-Phenyläther über. — Eigenthümlich riechendes, farbloses Oel, schwerer als Wasser und von siedender Kalilauge zersetzt werdend. — Diese Verbindung sowie der Oenanthylsäure- (Siedepunkt 275° bis 280°), Caprylsäure- (Siedepunkt 300°) und Pelargonsäure-Phenyläther (Siedepunkt über 300°) bilden sich aus Phenylalkohol und den Säurechlorüren.

Cyansäure-Phenyläther, Anilocyansäure, $\left.\begin{matrix} CN \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\}O$. — Er wurde 1850 von Hofmann (Ann. 74, 9) bei der Destillation des Oxamelanils gewonnen, später (Ann. de Chim. et de Phys. 1858, 54, 200) auch durch Destillation des Carbanilids oder Oxanilids mit Phosphorsäureanhydrid (oder Chlorzink oder trockner Chlorwasserstoffsäure) dargestellt. — Am bequemsten ist die Darstellung aus dem leicht zu beschaffenden Oxanilid, das bei der Destillation mit Phosphorsäureanhydrid wohl zuerst in Carbanilid:

$$\underset{\text{Oxanilid.}}{C_{14}H_{12}N_2O_2} = CO + \underset{\text{Carbanilid.}}{C_{13}H_{12}N_2O};$$

dann in Cyansäure-Phenyläther und Anilin zerfällt:

$$\underset{\text{Carbanilid.}}{C_{13}H_{12}N_2O} = \underset{\text{Anilin.}}{C_6H_7N} + \underset{\text{Cyansäure-Phenyläther.}}{C_7H_5NO}.$$

Der Cyansäure-Phenyläther ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, von starkem Lichtbrechungsvermögen, deren Dampf beim Einathmen eine eigenthümliche erstickende Wirkung hervorbringt und die Augen stark zu Thränen reizt; sie ist schwerer als Wasser und siedet zwischen 178° und 180°. — Der Cyansäure-Phenyläther verhält sich gegen Reagentien ganz ähnlich den übrigen Cyansäure-Aethern (§. 179): Mit Wasser entwickelt sich in der Kälte langsam Kohlensäure und Biphenylcarbamid wird gebildet, Säuren und Alkalien zerlegen ihn in Anilin und Kohlensäure, mit Ammoniak vereinigt er sich zu Phenylcarbamid und mit Anilin zu Biphenylcarbamid; ebenso verhalten sich Toluidin und Cumidin. In den Alkoholen löst er sich unter Wärme-

entwickelung und Bildung noch nicht genauer studirter krystallinischer Verbindungen.

Sehr merkwürdig ist das Verhalten des Cyansäure-Phenyläthers gegen Triäthylphosphin: Wird er mit einer Spur dieser Verbindung in Berührung gebracht, so verwandelt er sich fast augenblicklich unter Wärmeentwickelung in eine feste Masse, in Cyanursäure-Phenyläther, welcher aus Weingeist in schönen rechtwinkligen Tafeln krystallisirt.

Sulfocyansäure-Phenyläther, $\left.\begin{matrix} CN \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} S$ (Hofmann, Ann. de Chim. et de Phys. 1858, 54, 200). — Das Sulfocarbanilid wird mit Phosphorsäureanhydrid destillirt. — Farblose, nach Senf riechende Flüssigkeit, von 1,135 spec. Gew. bei 15°,5 und bei 222° siedend; sie kann ohne Zersetzung mit Wasser und Säuren gekocht werden, zerlegt sich aber mit Alkalien sehr leicht in Sulfocarbanilid und andere Producte:

$$\underset{\text{Sulfocyansäure-Phenyläther.}}{2\,C_7H_5NS} + 2K_2O + H_2O = K_2S + CK_2O_3 + \underset{\text{Sulfocarbanilid.}}{C_{13}H_{12}N_2S}.$$

Der Sulfocyansäure-Phenyläther vereinigt sich mit Anilin in gelinder Wärme zu Sulfocarbanilid, mit Ammoniak zu Phenylsulfocarbamid und geht mit einer grossen Anzahl Ammoniakbasen leicht Verbindungen ein.

Allophansäure-Phenyläther, $C_8H_8N_2O_3$ (vergl. §. 168). — Er bildet sich wie der Allophansäure-Aethyläther beim Einleiten der Cyansäuredämpfe in wasserfreien Phenylalkohol. Aus der heissen weingeistigen Lösung der teigig gewordenen Masse scheidet er sich in feinen, fettig anzufühlenden Krystallen ab, welche geruch- und geschmacklos und unlöslich in kaltem Wasser sind. Bei 150° zerfällt er in Phenylalkohol und Cyanursäure, mit weingeistigem Kali entsteht schon in der Kälte allophansaures Kalium, mit Barytwasser allophansaures Barium (Tuttle, Jahresber. 1857, 451).

Chlorüre, Bromüre und Jodüre des Phenylalkohols.

§. 391. Sie entstehen aus dem Phenylalkohol bei Behandlung desselben mit Chlor-, Brom- und Jodphosphor, vielleicht auch aus dem Phenylwasserstoff — Benzol — bei Behandlung mit Chlor und Brom. — Die dem Phenylchlorür, C_6H_5Cl — aus Phenylalkohol und Phosphorchlorid dargestellt —, entsprechende Bromverbindung könnte das später zu beschreibende Brombenzol, C_6H_5Br — aus Benzol und Brom dargestellt —, sein, und letzteres würde dann den Namen Phenylbromür erhalten müssen; das auf gleiche Weise dargestellte Bibrombenzol, $C_6H_4Br_2$, wäre dann das einfach gebromte Phenylbromür und das bei Destillation der Verbindung $C_6H_6Br_6$ mit Barythydrat entstehende Product, $C_6H_3Br_3$, das doppelt gebromte Phenylbromür. Möglicherweise findet hier aber nur Isomerie und keine Identität Statt; denn

die durch Einwirkung des Chlors aus dem mit Benzol homologen Toluol erhaltenen Verbindungen sind nicht Derivate des mit dem Phenylalkohol homologen Cressylalkohols, sondern leiten sich vom Benzylalkohol ab: Toluolchlorür, $\text{Є}_7 H_7 Cl$, ist identisch mit Benzylchlorür und nicht mit Cressylchlorür; die grössere Wahrscheinlichkeit ist daher für die Annahme, dass die aus Benzol entstehenden Chlorüre u. s. w. sich von einem mit dem Benzylalkohol homologen Alkohol — $\text{Є}_6 H_6 \text{Θ}$ — ableiten, der freilich noch unbekannt ist, und die aus dem Benzol entstehenden Producte sollen später erst bei diesem beschrieben werden.

Phenylchlorür, $\left.\begin{matrix}\text{Є}_6 H_5\\ Cl\end{matrix}\right\}$ (Gerhardt und Laurent, Ann. 75, 79. Scrugham, Ann. 92, 316). — Es wird aus Phenylalkohol und Phosphorchlorid dargestellt. (Vergl. Phosphorsäure-Phenyläther.) — Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die angenehm nach bitteren Mandeln riecht und bei 136° siedet. Sie scheint mit Natriumphenylat den Phenyläther zu bilden. — Rauchende Schwefelsäure wirkt bei gewöhnlicher Temperatur langsam darauf ein und es entsteht eine Säure, deren in dünnen Tafeln krystallisirendes Calciumsalz $\text{Є}_6 H_4 Cl Ca \text{S} \text{Θ}_3$ zusammengesetzt ist (Sulfochlorbenzolsäure?) (Hutchings, Jahresber. 1857, 450).

Der Binitrophenylalkohol liefert mit Phosphorchlorid ein in Wasser untersinkendes Oel, das nach einigen Tagen erstarrt und aus einer Lösung in kochendem Alkohol sich zuerst wieder ölig abscheidet, aber nach einigen Stunden zu Nadeln erstarrt. Diese Verbindung ist wohl Binitrophenylchlorür (Gerhardt und Laurent l. c.).

Trinitrophenylchlorür, Pikrylchlorür, $\left.\begin{matrix}\text{Є}_6 H_2 (N \text{Θ}_2)_3\\ Cl\end{matrix}\right\}$ (Pisani, Ann. 92, 326). — Gleiche Molecüle Pikrinsäure und Phosphorchlorid werden bis zum Aufhören der Salzsäureentwickelung erwärmt; bei weiterem Erwärmen tritt Zersetzung ein. — Das Pikrylchlorür ist fest, gelb, riecht angenehm, löst sich in Alkohol und Aether, wird von Wasser in Salzsäure und Pikrinsäure zerlegt und bildet mit kohlensaurem Ammonium:

Pikramid (Trinitranilin?), $\left.\begin{matrix}\text{Є}_6 H_2 (N \text{Θ}_2)_3\\ H\\ H\end{matrix}\right\} N$, das aus Alkohol in Platten krystallisirt, im durchgelassenen Licht dunkelgelb, im reflectirten violett erscheint, nicht in Wasser, wenig in Aether und kaltem Alkohol löslich ist; beim Erhitzen zersetzt es sich ohne Detonation und mit Kalilauge gekocht entsteht unter Ammoniakentwickelung pikrinsaures Kalium.

Phenyljodür, $\left.\begin{matrix}\text{Є}_6 H_5\\ J\end{matrix}\right\}$ (Scrugham, Ann. 92, 318). — Es lässt sich nur schwierig aus Phenylalkohol und Jodphosphor darstellen und siedet bei 190°.

§. 392. Taurylsäure, $\text{Є}_7 H_8 \text{Θ}$. — Nach Städeler (Ann. 77, 17) ist im Harn neben Phenylalkohol wahrscheinlich noch diese Säure enthalten, die aber noch nicht vollkommen von jenem getrennt ist. Der mit Kalkmilch einge-

dampfte Kuhharn wird mit Salzsäure destillirt, die übergehende milchige Flüssigkeit mit überschüssigem Kali destillirt, der kalische Rückstand nicht völlig mit Schwefelsäure neutralisirt und wieder destillirt und das übergegangene Oel zur Entfernung von Damalursäure und Damolsäure mit Sodalösung geschüttelt. Das hierin nicht lösliche Oel lässt von 180° bis 195° ein Gemenge von Phenylalkohol und Taurylsäure übergehen. — Dies Gemisch ist farblos, wird bei — 18° nicht fest, besitzt übrigens die wesentlichen Eigenschaften des Phenylalkohols.

§. 393. Cressylalkohol, Cresol, $\left.\begin{matrix}Ɵ_7H_7\\H\end{matrix}\right\}Ɵ$. — Er wurde 1854 von Fairlie (Ann. 92, 319) in dem über 200° siedenden Theil des rohen aus Steinkohlentheer dargestellten Phenylalkohols entdeckt und von Duclos (Ann. 109, 135) auch aus dem Holztheer abgeschieden. — Aus dem zwischen 150° und 220° siedenden Theil des Steinkohlentheeröls wird alles in Alkalien Lösliche ausgezogen, aus der kalischen Flüssigkeit wieder mit verdünnter Schwefelsäure abgeschieden und nach dem Entwässern fractionirt destillirt; das bei 203° Siedende ist der Cressylalkohol. — Er gleicht dem Phenylalkohol in fast allen seinen Eigenschaften, hinterlässt beim Destilliren in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre jedesmal einen theerigen Rückstand, färbt einen Fichtenspan, der zuerst in Salzsäure, dann in seine wässrige Lösung getaucht ist, im Sonnenlichte blau, löst Natrium und Kalium unter Wasserstoffentwickelung und aus der erkalteten Lösung setzen sich schwer zu reinigende Nadeln ab. Leitet man während der Auflösung Kohlensäure hindurch, so entsteht Kresotinsäure. — Salpetersäure wirkt mit grosser Heftigkeit ein, bei Anwendung gewisser Vorsichtsmassregeln erhält man Nitroverbindungen. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn unter Bildung von Cressylschwefelsäure. Phosphorchlorid bildet Cressylchlorür und Phosphorsäure-Cressyläther.

Nitrocressylalkohol, $\left.\begin{matrix}Ɵ_7H_6(NƟ_2)\\H\end{matrix}\right\}Ɵ$. — Eine auf 60° bis 70° erwärmte wässrige Lösung des Cressylalkohols wird vorsichtig mit verdünnter Salpetersäure vermischt, worauf die Flüssigkeit gelbbraun wird und ölige Tropfen von Nitrocressylalkohol absetzt. — Er ist ein gelbbrauner, geruchloser Syrup, schmeckt bitter, färbt die Haut gelb, löst sich leicht in Alkohol, scheint aber keine Verbindungen mit Kali und Ammoniak einzugehen. (Duclos.)

Binitrocressylalkohol, $\left.\begin{matrix}Ɵ_7H_5(NƟ_2)_2\\H\end{matrix}\right\}Ɵ$. — Die mit Wasser verdünnte Auflösung des Cressylalkohols in wenig Schwefelsäure wird mit wenig verdünnter Salpetersäure erwärmt, nach dem Erkalten von ausgeschiedenem Harz filtrirt und das Filtrat wieder mit wenig Salpetersäure erhitzt, worauf sich beim Erkalten der Binitrocressylalkohol als gelbes Oel absetzt. — Er krystallisirt auch nicht aus einer alkoholischen Lösung, verpufft bei raschem Erhitzen, verflüchtigt sich zum Theil unverändert bei vorsichtigem Erhitzen und bildet mit Ammonium ein sehr leicht lösliches, schwierig krystallisirendes Salz. (Duclos.)

Trinitrocressylalkohol, $\left.\begin{matrix}Ɵ_7H_4(NƟ_2)_3\\H\end{matrix}\right\}Ɵ$. — Es wird stark abgekühlter Cressylalkohol mit ebenfalls stark abgekühlter, concentrirter Salpetersäure vermischt, oder wie bei Darstellung der Binitroverbindung verfahren und nur nach Abscheidung dieser Verbindung dieselbe mit der überstehenden Flüs-

sigkeit eingedampft. — Der Trinitrocressylalkohol krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln, löst sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol, in 449 Th. Wasser von 20⁰ und in 123 Th. siedenden Wassers, schmilzt etwas über 100⁰, erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch und verpufft bei stärkerem Erhitzen. Mit Chlorkalk oder chlorsaurem Kalium und Salzsäure erwärmt entwickelt er den Geruch nach Chlorpikrin. Die wässrige, schön gelbe Auflösung färbt Seide und Wolle gelb und reagirt sauer.

Das Ammoniumsalz, $Є_7H_4(NΘ_2)_3(NH_4)Θ$, krystallisirt in gelben, in Wasser leicht löslichen Nadeln. — Das Kaliumsalz, $Є_7H_4(NΘ_2)_3KΘ$, bildet in Wasser sehr leicht lösliche gelbe Nadeln. (Duclos.)

Ueber dreifach und vierfach gechlorten Cressylalkohol vergl. unten Thymylalkohol.

§. 394. Phlorylalkohol, Phlorol, $\left.\begin{matrix}Є_8H_9\\H\end{matrix}\right\}Θ$. — Von Hlasiwetz 1857 (Ann. 102, 166) bei der Destillation der Phloretinsäure mit Kalk erhalten. — Der Phlorylalkohol ist ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel, riecht aromatisch dem Phenylalkohol ähnlich, besitzt bei 12⁰ das spec. Gew. 1,0374, siedet bei ungefähr 220⁰, wird bei — 18⁰ nur dickflüssig nicht fest, löst sich wenig in Wasser, in jedem Verhältniss in Alkohol und Aether, färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan im Sonnenlichte blau und bildet mit Chlor, Brom und Salpetersäure Substitutionsproducte. Er löst sich in concentrirter Schwefelsäure unter Bildung eines sauren Aethers, dessen Bariumsalz leicht löslich und leicht zersetzbar ist.

Das Bromsubstitutionsproduct, durch Erwärmen des Phlorylalkohols mit Brom dargestellt, ist eine weisse krystallinische Masse, löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Trinitrophlorylalkohol, $\left.\begin{matrix}Є_8H_6(NΘ_2)_3\\H\end{matrix}\right\}Θ$. — Beim Eintropfen des Phlorylalkohols in starke Salpetersäure tritt heftige Reaction ein und nach dem Erwärmen bis zum Verschwinden der ausgeschiedenen Harzmasse setzen sich beim Stehen gelbe Krystalle ab, die mit kaltem Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt werden.

§. 395. Thymylalkohol, Thymol, $\left.\begin{matrix}Є_{10}H_{13}\\H\end{matrix}\right\}Θ$. — Er findet sich im Monardaöl (Monarda punctata) (Arppe, Ann. 58, 41), im Thymianöl (Dovery, Ann. 64, 374. Lallemand, Ann. 101, 119; 102, 119) und im Oele von Ptychotis ajowan (Haines, Jahresber. 1856, 622. Stenhouse, Ann. 98, 307). Er kommt in diesen Oelen zugleich mit flüchtigeren, sauerstofffreien Stoffen (Thymen, $Є_{10}H_{16}$; Cymol, $Є_{10}H_{14}$) vor. — Am ausführlichsten untersucht ist er von Lallemand (l. c.). — Das Thymianöl wird mit concentrirter Natronlauge geschüttelt, die alkalische, vom Thymen und Cymol getrennte Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und mit Salzsäure gesättigt; den abgeschiedenen Thymylalkohol reinigt man durch Destillation oder Krystallisation aus Weingeist. — Der Thymylalkohol krystal-

lisirt in Tafeln, riecht angenehm nach Thymian, schmeckt stechend und pfefferartig, schmilzt bei 44° und bleibt beim Erkalten oft lange flüssig, siedet bei 230°, löst sich reichlich in Alkohol und Aether, wenig in Wasser. — Mit Chlor, Brom und Salpetersäure bildet er Substitutionsproducte, mit den Alkalien und Metallen geht er Verbindungen ein; in concentrirter Schwefelsäure löst er sich unter Bildung eines sauren Aethers und bei der Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure entsteht ein dem Chinon homologer Körper, das Thymoil, $C_{12}H_{16}O_2$ (§. 381).

Geschmolzener Thymylalkohol absorbirt viel Ammoniakgas, welches beim Erstarren langsam entweicht. — Die Kalium- und Natriumverbindung sind leicht löslich in Wasser und Alkohol und werden schon durch Kohlensäure unter Abscheidung des Thymylalkohols zersetzt. Der Dampf des Thymylalkohols wird von rothglühendem Natronkalk verschluckt und es entsteht eine in der Hitze flüssige, beim Erkalten zu einer schneeartigen Masse erstarrende Verbindung, $C_{10}H_{13}NaO$. Die Lösung in Natronlauge giebt mit salpetersaurem Silber und Quecksilber Niederschläge.

Trichlorthymylalkohol, $C_{10}H_{11}Cl_3O$. — Thymylalkohol absorbirt im zerstreuten Lichte Chlor unter starker Entwickelung von Wärme und Salzsäure und wenn das Gewicht um etwa ²/₃ zugenommen hat, bilden sich häufig Krystalle der dreifach gechlorten Verbindung. — Sie krystallisiren aus Aetherweingeist in citronengelben Prismen, lösen sich nicht in Wasser, wenig in Alkohol, schmelzen bei 61° und zersetzen sich gegen 180°. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt sie bei 100° in ein farbloses, beim Erkalten erstarrendes Oel, das nach dem Lösen in Kali auf Zusatz von Salzsäure seideglänzende Flocken von Trichlorthymylalkohol liefert.

Quintichlorthymylalkohol, $C_{10}H_9Cl_5O$. — Bei längerer Einwirkung des Chlors auf Thymylalkohol bildet sich ein röthlichgelbes, zähes Oel, in welchem sich allmälig harte Krystalle bilden, die aus Aether umkrystallisirt werden. — Der Quintichlorthymylalkohol schmilzt bei 98°, zersetzt sich bei 200° in Salzsäure, Propylen, einen erstarrenden Körper und Kohle. — Das bei dieser Zersetzung im Halse der Retorte erstarrende Product ist $C_7H_4Cl_4O$ zusammengesetzt, krystallisirt aus Alkohol und Aether in seideglänzenden Nadeln, schmilzt bei 150° und ist vielleicht vierfach gechlorter Cressylalkohol. — Erhitzt man unreinen Quintichlorthymylalkohol — das bei Einwirkung des überschüssigen Chlors auf Thymylalkohol erhaltene und mehrere Stunden dem Sonnenlichte ausgesetzte Product — auf 200°, so sind die Zersetzungsproducte Chlorwasserstoff, Propylen, Bichlorcumol ($C_9H_{10}Cl_2$), ein erstarrendes Product, $C_7H_5Cl_3O$, und Kohle. — Die Verbindung $C_7H_5Cl_3O$, vielleicht dreifach gechlorter Cressylalkohol, schmilzt bei 95°, siedet bei 270° und bildet mit Ammoniak und Kali krystallisirbare Verbindungen.

Quintibromthymylalkohol bildet sich bei Einwirkung des Broms auf Thymylalkohol im Sonnenlichte, krystallisirt aus Aether, schmilzt in ziemlich hoher Temperatur und liefert bei der Zerlegung durch Hitze keinen Kohlenwasserstoff.

Binitrothymylalkohol, $C_{10}H_{12}(NO_2)_2O$. — Bei der directen Einwirkung der Salpetersäure auf Thymylalkohol bilden sich harzige Producte und Oxalsäure. — Zur Darstellung der Binitroverbindung tropft man Salpetersäure in eine wässrige Lösung der Thymylschwefelsäure, wodurch unter Wärmeentwickelung ein röthliches, bald erstarrendes Oel gefällt wird. — Der Dinitrothymylalkohol schmilzt bei 55°, löst sich wenig in Wasser, in jedem Verhältniss in Alkohol und Aether und bildet nadelförmige, in Wasser wenig lösliche Salze.

Trinitrothymylalkohol, $C_{10}H_{11}(NO_2)_3O$. — Die vorige Verbindung wird unter Vermeidung der Erhitzung in einer Mischung von Schwefelsäure mit wenig Salpetersäure gelöst und mit Wasser gefällt. — Gelblichweisse Flocken, aus heissem Wasser in citronengelben Nadeln krystallisirend, die bei 110° schmelzen, sich in höherer Temperatur plötzlich zersetzen und gelbe, bei 150° unter Explosion sich zersetzende Salze bilden.

Thymylschwefelsäure, $\left.\begin{matrix} SO_2 \\ (C_{10}H_{13})H \end{matrix}\right\} O_2 + H_2O$. — Sie bildet sich beim Auflösen des Thymylalkohols in 50° bis 60° warmer concentrirter Schwefelsäure und besteht aus in Wasser leicht löslichen Krystallen. — Das Bariumsalz und Bleisalz sind leicht löslich und krystallisirbar. — Die Auflösung des Thymylalkohols in Eisessig soll bei gelindem Erwärmen mit sehr concentrirter Schwefelsäure Krystalle von der Zusammensetzung $C_{12}H_{16}SO_5 \left(\begin{matrix} \left.\begin{matrix} C_{10}H_{13} \\ SO_2'' \\ C_2H_2''O \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O \\ ? \\ O \end{matrix} \end{matrix}\right)$, Sulfacetothymylsäure, geben, deren wässrige Lösung beim Eindampfen unter Freiwerden von Essigsäure sich zersetzt und deren Bariumsalz, $C_{12}H_{15}BaSO_5$, löslich und krystallisirbar sein soll.

Cyanüre der Alkohole, $\left.\begin{matrix} C_nH_{2n-7} \\ H \end{matrix}\right\} O$, oder Nitrile der aromatischen Säuren.

§. 396.

	Formel und Gewicht eines Molecüls.	Siedepunkt.	Spec. Gew.	Spec. Gew. d. Dampfes (berechnet).	Spec. Vol. (berechnet).
Phenylcyanür (Benzonitril).........	C_7H_5N 103	191°	1,023 bei 0°	3,57	121,5
Cumonitril	$C_{10}H_{11}N$ 145	239°	0,765 bei 14°	5,02	187,5

Ueber die Eigenschaften dieser Gruppe im Allgemeinen ist das §. 175 Angeführte zu vergleichen.

Phenylcyanür, Benzonitril, $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ CN \end{matrix}\right\}$. — Es wurde 1844 von Fehling (Ann. 49, 91) bei der trocknen Destillation des benzoesauren

Ammoniums entdeckt und wahrscheinlich schon früher von ihm bei gleicher Behandlung des Benzamids erhalten; Hippursäure liefert bei der Destillation für sich (Limpricht und Uslar, Ann. 88, 133) oder nach dem Vermischen mit trocknem Chlorzink (Gössmann, Ann. 100, 73) Benzonitril; Benzamid liefert beim Erhitzen mit Benzoylchlorür (Socoloff, Traité de Chim. org. par Gerhardt 1, 381):

$$\underset{\text{Benzamid.}}{C_7H_7NO} + \underset{\text{Benzoylchlorür.}}{C_7H_5OCl} = HCl + \underset{\text{Benzoesäure.}}{C_7H_6O_2} + C_7H_5N,$$

oder Benzoesäureanhydrid (ibid. 3, 130):

$$\underset{\text{Benzamid.}}{C_7H_7NO} + \underset{\text{Benzoesäure-anhydrid.}}{C_{14}H_{10}O_3} = 2\underset{\text{Benzoesäure.}}{C_7H_6O_2} + C_7H_5N,$$

oder Phosphorchlorid (Cahours, Compt. rend. 25, 725. Henke, Ann. 106, 276) Benzonitril. Phosphorsäure-Phenyläther und Cyankalium erzeugen ebenfalls Benzonitril (Scrugham, Ann. 92, 318) und es wird auch gewonnen bei der Destillation des Benzoylchlorürs mit sulfocyansaurem Kalium (Limpricht, Ann. 99, 117) oder mit cyansaurem Kalium, sowie des Benzoesäureanhydrids mit diesen beiden Salzen (Schiff, Ann. 101, 93) und beim Erhitzen des benzoesauren Kaliums auf 160° im gasförmigen Chlorcyan (Cloez, Ann. 115, 27). Ausser den genannten sind noch viele Metamorphosen bekannt, bei welchen das Benzonitril unter den Zersetzungsproducten auftritt.

Das Phenylcyanür ist ein farbloses, stark lichtbrechendes, angenehm nach bitteren Mandeln riechendes Oel, das sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löst, bei 191° siedet und bei 0° das spec. Gew. 1,0230 besitzt. — Beim Kochen mit Alkalien oder Säuren geht es unter Wasseraufnahme in Benzoesäure und Ammoniak über, von Schwefelammonium wird es in Thiobenzamid verwandelt und mit mehreren Metallchlorüren geht es krystallisirbare Verbindungen ein, z. B. $C_7H_5N, TiCl_2$, sublimirbare Krystalle; $C_7H_5N, PtCl_2$, dunkelbraune, zusammenhängende, nicht sublimirbare Masse (Henke l. c.). — Das Phenylcyanür giebt beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure Sulfobenzoesäure und Disulfobenzolsäure (Buckton und Hofmann, Ann. 100, 155) und bei Einwirkung des Schwefelsäureanhydrids in der Kälte Sulfobenzaminsäure (Engelhardt, Ann. 108, 343).

Nitrophenylcyanür, $C_7H_4(NO_2)N$ (Gerland, Handwörterbuch Supplement 514. Müller, Ann. 111, 151). — Das Phenylcyanür wird gelinde mit rauchender Salpetersäure erwärmt und der auf Zusatz von Wasser fallende Niederschlag aus heissem Alkohol umkrystallisirt. — Weisse, seideglänzende Nadeln, die sich leicht in heissem Wasser, Weingeist und Aether, schwer in kaltem Wasser und Weingeist lösen, bei 100° schmelzen und sich zersetzen. Säuren und Alkalien zerlegen es in Ammoniak und Nitrobenzoesäure.

Chlorphenylcyanür, C_7H_4ClN (Limpricht und Uslar, Ann. 106, 35). — Es geht bei der Destillation des Sulfobenzamids mit Phosphorchlorid über. — Es krystallisirt aus Aether in grossen farblosen Prismen,

löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, riecht nach Bittermandelöl, schmilzt unter 40⁰ und erstarrt bei 36⁰, verdampft schon bei gewöhnlicher Temperatur und lässt sich mit Wasserdämpfen überdestilliren. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure entsteht Chlorbenzoesäure, bei mehrtägigem Erhitzen mit Ammoniak auf 100⁰ Chlorbenzamid.

Kyaphenin, $\left.\begin{matrix}\mathrm{C_7H_5}\\\mathrm{C_7H_5}\\\mathrm{C_7H_5}\end{matrix}\right\}N_3$ (Cloez, Ann. 115, 23) (vergl. Cyanäthin S. 386). — In einem Kolben erhitzt man 2 Th. trocknes cyansaures Kalium mit 3 Th. Benzoylchlorür, entfernt aus dem Rückstande mit siedendem Wasser das Chlorkalium und reinigt das ungelöst bleibende Kyaphenin nach dem Trocknen durch Destillation. — Es ist eine neutrale, harte, krystallinischen Bruch zeigende Substanz, schmilzt bei 224⁰, siedet unzersetzt über 350⁰, löst sich nicht in Wasser, wenig in Alkohol und Aether und scheidet sich daraus beim Erkalten in kleinen gekrümmten Nadeln ab. Aetzkali entwickelt aus dem Kyaphenin in der Hitze Ammoniak, concentrirte Schwefelsäure löst es unter Bildung einer Sulfosäure, deren Bariumsalz löslich ist, concentrirte Salzsäure löst es auch beim Sieden nicht, gewöhnliche Salpetersäure löst es unverändert, rauchende Salpetersäure löst es und beim Eindampfen bleibt Nitrokyaphenin, $C_{21}H_{12}(NO_2)_3N_3$, in Form kleiner Krystallnadeln.

Cressylcyanür, Benzylcyanür, Tolunitril, $\left.\begin{matrix}\mathrm{C_7H_7}\\\mathrm{CN}\end{matrix}\right\}$ (Cannizzaro, Ann. 96, 246). — Es entsteht beim Kochen des Chlorbenzyls, $\left.\begin{matrix}\mathrm{C_7H_7}\\\mathrm{Cl}\end{matrix}\right\}$, mit weingeistigem Cyankalium.

Cumonitril, $\left.\begin{matrix}\mathrm{C_9H_{11}}\\\mathrm{CN}\end{matrix}\right\}$ (Field, Ann. 65, 51). — Es wird bei der Destillation des cuminsauren Ammoniums erhalten. — Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die angenehm riecht, sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löst, bei 14⁰ das spec. Gew. 0,765 besitzt und bei 239⁰ siedet. — Beim Sieden mit Salpetersäure wird Cuminsäure (oder Nitrocuminsäure) gebildet; mit weingeistigem Kali entsteht in einigen Tagen Cuminamid.

Amidbasen, $\left.\begin{matrix}C_n H_{2n-7}\\ H\\ H\end{matrix}\right\} N.$

§. 397.

	Formel und Gewicht eines Molecüls.	Schmelzpunkt.	Siedepunkt.	Specifisches Gewicht.	Spec. Gew. des Dampfes (berechnet).	Spec. Volumen (berechnet).
Anilin..........	$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\ H\\ H\end{matrix}\right\} N$ 93		184°,8	1,0361 bei 0°	3,22	106,8
Toluidin.........	$\left.\begin{matrix}C_7H_7\\ H\\ H\end{matrix}\right\} N$ 107	40°	198°	schwerer als Wasser	3,70	128,8
Xylidin..........	$\left.\begin{matrix}C_8H_9\\ H\\ H\end{matrix}\right\} N$ 121		213° bis 214°		4,22	150,8
Cumidin.........	$\left.\begin{matrix}C_9H_{11}\\ H\\ H\end{matrix}\right\} N$ 135	unter 0°	225°	0,9526	4,67	172,8
Cymidin.........	$\left.\begin{matrix}C_{10}H_{13}\\ H\\ H\end{matrix}\right\} N$ 149		etwa 250°	leichter als Wasser	5,16	194,8

Diese Amidbasen verhalten sich zum Phenylalkohol, Cressylalkohol u. s. w., wie das Aethylamin zum Weingeist.

Von diesen Basen ist das Anilin am ausführlichsten untersucht worden, dessen Geschichte zu den lehrreichsten Capiteln der organischen Chemie gehört. Die am Anilin ermittelten Metamorphosen wiederholen sich in ähnlicher Weise bei den übrigen stickstoffhaltigen Basen und bis zu einem gewissen Grade auch bei den basischen Verbindungen der anderen fünfatomigen Elemente

Der von Laurent aufgestellte Grundsatz, dass bei Einwirkung des Chlors auf viele organische Verbindungen Wasserstoff als Salzsäure austrete und Chlor dessen Stelle einnehme, ohne die Fundamentaleigenschaften der Verbindungen sehr merklich zu ändern, war an vielen indifferenten Körpern und Säuren zur Genüge bewiesen, aber nicht an einer organischen Basis. Dieses veranlasste 1845 Hofmann (Ann. 53, 1) das Anilin mit Chlor zu behandeln, überhaupt Versuche zur Darstellung von Substitutionsproducten des Anilins anzustellen. — Das Chlor, wenn es auch mit einer sehr verdünnten Lösung des Anilins in Berührung kommt, ersetzt nicht weniger als 3 At. H und verwandelt einen anderen Theil des Anilins in Trichlorphenylalkohol. Ein Chlor- und Bichloranilin wurde aber auf Umwegen erhalten. Da sich herausstellte, dass das Isatin mit Kali destillirt Anilin lieferte und von dem Isatin zwei Substitutionsproducte, Chlorisatin und Bichlorisatin bekannt waren, so führte die Substitutionstheorie zu dem Versuche, aus diesen

beiden durch Destillation mit Kali Chloranilin und Bichloranilin darzustellen, welches in der That eintraf. Nicht alle Substitutionsproducte, Chloranilin, Bichloranilin und Trichloranilin, besitzen noch die charakteristischen Eigenschaften des Anilins, die Fähigkeit mit Säuren Salze zu bilden ist bei dem Trichloranilin verschwunden; die Basicität nimmt in dem Grade ab, als mehr Atome Chlor in das Anilin eintreten, so dass also die (elektronegativen) Eigenschaften des Chlors um so mehr in den Substitutionsproducten zur Geltung kommen, in je grösserer Atomzahl es darin vorhanden ist. — Brom verhält sich ebenso wie Chlor, Brom- und Bibromanilin können auch nur aus dem Brom- und Bibromisatin erhalten werden; das Brom steht hinsichtlich seiner Fähigkeit Wasserstoff zu substituiren dem Chlor kaum nach. — Das Jod hat dagegen eine weit geringere Verwandtschaft zum Wasserstoff, es vermag bei directer Einwirkung auf Anilin nur ein Atom H zu substituiren (Ann. 67, 61). — Cyan endlich bildet mit dem Anilin kein Substitutionsproduct mehr, sondern verbindet sich mit 2 Mol. desselben zu einer neuen Basis, $2(\text{Є}_6H_7N),Cy_2$ (Ann. 66, 129). — Die Vermuthung, mittelst Chlorcyan Cyan an die Stelle von Wasserstoff in Anilin einzuführen — indem die Verwandtschaft des Chlors für den Wasserstoff ein Austreten desselben veranlassen sollte —, schien sich zuerst nicht vollständig zu bestätigen; es verloren 2 Mol. 1 At. H in Form von Salzsäure und der Rest vereinigte sich mit dem Cyan zu einer neuen Basis, dem Melanin (Ann. 67, 124). Erst später zeigten Cahours und Cloez (Ann. 90, 91), dass wirklich bei Einwirkung des Chlorcyans auf eine kalt gehaltene ätherische Lösung des Anilins Salzsäure und ein Cyananilin gebildet werde, welches sich aber in der Wärme mit salzsaurem Anilin zu der Basis Hofmann's, dem salzsauren Melanilin, vereinige.

Ein letztes Substitutionsproduct des Anilins, Nitranilin, konnte endlich nicht direct aus Salpetersäure und Anilin dargestellt werden, es bildete sich jedoch bei der Reduction des Binitrobenzols mit Schwefelammoniums (Ann. 57, 201).

Die bis jetzt entdeckten Derivate des Anilins lehrten seine Substitutionsfähigkeit kennen, liessen aber noch viele Punkte seiner Constitution im Dunkeln. Es herschten vorzugsweise zwei Theorieen über die Zusammensetzung der stickstoffhaltigen Basen, die Ammoniaktheorie von Berzelius, nach welcher sie zusammengesetzte Ammoniake ($NH_3 + X$), und die Amidtheorie von Liebig, nach welcher sie mit Amid verbundene Radicale ($NH_2 + R$) sein sollten. Diese Ansicht Liebig's stellte sich nach Hofmann's Versuchen (Ann. 74, 117) mit dem Anilin als die vorzüglichere heraus, denn es gelang ihm durch Behandlung desselben mit den Bromüren der Alkohole ein zweites Atom H des NH_2 und durch gleiche Behandlung der resultirenden Base auch das letzte Atom H durch ein Alkoholradical zu ersetzen. Für die drei Gruppen wurden die Namen Amidbasen, Imidbasen und Nitrilbasen gewählt, je nachdem sie noch zwei, ein oder kein Atom H vom Ammoniak enthielten. Da endlich Chloranilin, Bromanilin und Nitranilin sich genau ebenso den Alkoholbromüren gegenüber verhielten und noch

2 At. H gegen Alkoholradicale vertauschten, so war für sie bewiesen, dass sich Cl, Br und $N\Theta_2$ in ihrem Radical befinden muss. — Mit der Bildung der Nitrilbasen war die Reihe der vom Ammoniak sich ableitenden Basen vollendet, aber nicht die Einwirkung der Alkoholbromüre, welche sich mit den Nitrilbasen zu den Bromüren einer neuen Reihe nicht flüchtiger Basen, den Ammoniumbasen, vereinigten (Ann. 78, 253; 79, 11). Die Entdeckung dieser Basen brachte die Ammoniumtheorie Ampère's und Berzelius' wieder zur Geltung, welche in der Auflösung des Ammoniaks in Wasser Ammoniumoxydhydrat und in den aus Ammoniak und den Säuren sich bildenden Salzen Ammonium annahmen. Die Unmöglichkeit das Ammoniumoxydhydrat zu isoliren und das Wiederauftreten des Ammoniaks, wenn ein Salz desselben mit Alkalien behandelt wurde, sprachen nicht zu Gunsten des Ammoniums. Es konnte jedoch füglich nicht mehr an der Zulässigkeit desselben gezweifelt werden, als durch Ersetzung der 4 At. H durch Alkoholradicale beständige Ammoniumoxydhydrate gewonnen waren, die einer höheren Temperatur bedurften, um eine dem Zerfallen desselben in Ammoniak und Wasser analoge Zersetzung zu erleiden, und die mit den Säuren Salze bildeten, aus denen sich die Oxydhydrate abscheiden liessen. — Auch in neuerer Zeit (Jahresber. 1858, 351 u. f.) hat das Anilin mit gedient, das Verhalten der Chlorüre und Bromüre mehratomiger Radicale — Bromäthylens, Chloroforms und doppelt Chlorkohlenstoffs — gegen Basen zu ermitteln.

Mit diesen Untersuchungen, welche bezweckten das Verhalten der Alkoholderivate gegen Anilin zu ermitteln, hielten andere gleichen Schritt, die die Zersetzungen des Anilins mit Säuren und ihren Abkömmlingen zum Gegenstande hatten. Ueber die vom Ammoniaktypus abgeleiteten Verbindungen der Säuren — über die Amide — hatten sich schon klare Anschauungen festgesetzt, man leitete sie von den Ammoniumsalzen durch Austritt von Wasser ab und gebrauchte die Benennungen Amide, Imide, Aminsäuren und Nitrile in derselben Bedeutung, in welcher sie noch heute angewandt werden. Die entsprechenden Anilinverbindungen unterschieden sich in der Zusammensetzung von ihnen nur dadurch, dass ein oder mehrere Atome H durch ein oder mehrere Atome Phenyl vertreten waren, und es wurden für sie Namen gewählt, die dieses Verhältniss in Erinnerung brachten: Man bezeichnete mit Aniliden die den einbasischen, mit Dianiliden die den zweibasischen und mit Trianiliden die den dreibasischen Säuren, mit Anilen die den Imiden und mit Anilsäuren die den Aminsäuren correspondirenden Verbindungen.

Ganz besonders werthvoll wurde das Anilin noch dadurch, dass sich mit ihm derartige Verbindungen in der Regel leichter darstellen liessen, als mit dem Ammoniak.

§. 398. Anilin, $\left.\begin{matrix}\Theta_6H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N$. — Es wurde 1826 von Unverdorben (Pogg. Ann. 8, 397) bei der trocknen Destillation des Indigos

entdeckt und von ihm Krystallin genannt; später erhielt es noch die Namen Kyanol von Runge und Benzidam von Zinin, welche durch den zuerst von Fritzsche gewählten Namen Anilin verdrängt worden sind. — Phenylalkohol mit Ammoniak mehrere Wochen im zugeschmolzenen Rohre auf 100° bis 300° erhitzt bildet Anilin (Laurent, Journ. f. prakt. Chem. 32, 286). Das Anilin entsteht aus dem Indigo bei trockner Destillation (Unverdorben l. c.) oder bei Destillation mit Kali (Fritzsche, Journ. f. prakt. Chem. 20, 453); die beim Kochen des Indigos mit Kalilauge sich bildende Anthranilsäure zerfällt beim Erhitzen in Kohlensäure und Anilin (Fritzsche, Ann. 39, 86) und das bei Behandlung des Indigos mit Salpetersäure sich bildende Isatin liefert bei der Destillation mit Kalilauge ebenfalls Anilin (Hofmann, Ann. 53, 11). Aus mehreren mit der Anthranilsäure isomeren Verbindungen wird Anilin gewonnen, wenn man sie in Dampfform über glühenden Kalk leitet; aus der Salicylaminsäure (in sehr geringer Menge) und dem Nitrotoluol (in grosser Menge) (Hofmann und Muspratt, Ann. 53, 221); das ebenfalls isomere Benzalanin zerlegt sich in Kohlensäure und Anilin beim Erhitzen mit Platinschwamm (Chancel, Journ. f. prakt. Chem. 47, 148) und mit Alkalien (Cahours, Ann. 109, 28). Reducirende Substanzen verwandeln das Nitrobenzol in Anilin; Zinin (Journ. f. prakt. Chem. 27, 146), der diese Reaction entdeckte, wandte Schwefelammonium an; dasselbe bewirkt eine Mischung von Salzsäure und Weingeist mit Zink (Hofmann, Ann. 55, 201), Eisenfeile und Essigsäure (Béchamp, Ann. 92, 402) und eine Auflösung der arsenigen Säure in Natronlauge (Wöhler, Ann. 102, 127). — Das Azoxybenzid — aus Nitrobenzol und weingeistigem Kali sich bildend — liefert bei der Destillalion Anilin und Azobenzid (Zinin, Journ. f. prakt. Chem. 36, 101). — Im Steinkohlentheer (Runge, Journ. f. prakt. Chem. 1, 22) und in den Destillationsproducten der Knochen (Anderson, Ann. 94, 358) findet sich Anilin.

Das bei der Destillation des Steinkohlentheers übergehende und im Wasser niedersinkende Oel (schweres Steinkohlentheeröl) wird in grossen Gefässen (Schwefelsäureballons) mit starker Salzsäure geschüttelt, die nach ruhigem Stehen sich absondernde wässrige Schicht von dem aufschwimmenden Oel befreit und wiederholt mit neuen Mengen Steinkohlentheeröl geschüttelt, dann durch ein Tuch und graues Löschpapier filtrirt und mit Kalkmilch in einer Kupferblase destillirt. Wenn etwa die Hälfte übergegangen ist, wird das milchige Destillat mit Salzsäure vermischt, abgedampft, der Rückstand mit Kali destillirt, das übergehende Oel in Aether gelöst und diese Lösung mit Salzsäure geschüttelt; es tritt dadurch Scheidung in eine salzsaure Lösung, welche Anilin und Leukolin gelöst enthält, und in eine ätherische Lösung ein, in welcher die noch anhängenden neutralen Oele sich befinden. Die salzsaure Lösung wird in einem hohen Cylinder mit Kalihydrat vermischt, das aufsteigende basische Oel mit einem Heber abgenommen, in absolutem Weingeist gelöst, mit weingeistiger Oxalsäure neutralisirt und nach einigen Stunden die Mutterlauge, in welcher oxalsaures Leukolin gelöst ist, von den Krystallen des oxalsauren Anilins abgegossen. Aus diesen gewinnt man endlich durch Destillation mit Kalilauge das Anilin (Hofmann, Ann. 47, 37).

In sehr concentrirter heisser Kali- oder Natronlauge löst man gepulverten Indigo und unterwirft die braunrothe Masse in einer Retorte der Destillation; das zugleich mit ammoniakalischem Wasser übergehende Anilin wird rectificirt und durch Ueberführung in ein Salz u. s. w. gereinigt (Fritzsche l. c.).

Durch die mit Ammoniak vermischte weingeistige Lösung des Nitrobenzols wird anhaltend Schwefelwasserstoff geleitet, nach einigen Tagen die Flüssigkeit vom ausgeschiedenen Schwefel abgegossen und in gelinder Wärme verdunstet; das Anilin scheidet sich nach Entfernung des meisten Weingeistes in Oeltropfen ab (Zinin l. c.).

In eine Retorte bringt man 1 Th. Nitrobenzol, 1,2 Th. Eisenfeile und 1 Th. concentrirte Essigsäure, giesst das bei der von selbst eintretenden Reaction Uebergehende in die Retorte zurück und destillirt zur Trockne; das Destillat scheidet auf Zusatz von concentrirter Kalilauge Anilin ab (Béchamp l. c.).

Das Anilin ist ein farbloses, dünnflüssiges Liquidum, welches stark das Licht bricht, eigenthümlich schwach nach Wein riecht, brennend schmeckt, bei 0° das spec. Gew. 1,0361 besitzt, bei — 20° dick aber nicht fest wird und bei 184°,8 siedet. An der Luft färbt es sich dunkler und verharzt und die Destillation muss zur Vermeidung der Färbung in einer Wasserstoff- oder Kohlensäureatmosphäre ausgeführt werden. Das Anilin löst etwas Wasser und wird von Wasser — von heissem mehr als von kaltem — in geringer Menge gelöst; es mischt sich in jedem Verhältniss mit Weingeist, Aether, den flüchtigen und fetten Oelen. Zur Erkennung des Anilins können die folgenden Reactionen dienen: Ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenholzstab wird von Anilin gelb gefärbt; beim Vermischen mit wässriger Chlorkalklösung entsteht eine violettblaue Färbung, die auf Zusatz von Säuren in Roth übergeht; von chromsaurem Kalium oder Schwefelsäure wird es rein blau gefärbt: man bringt zu dem Zwecke etwas Anilin oder ein Anilinsalz in eine Porzellanschale, setzt einige Tropfen concentrirter Schwefelsäure und eine Spur chromsauren Kaliums hinzu; die schnell sich einstellende schön blaue Färbung verschwindet in dem Masse, als Wasser angezogen wird. — Diese zur Erkennung des Anilins schon lange benutzten Reactionen haben in neuerer Zeit Veranlassung zur Darstellung einiger rother und violetter Farbstoffe aus dem Anilin gegeben, worüber unten Näheres angeführt wird.

Das Anilin bläut nicht geröthetes Lackmuspapier und röthet nicht Curcumapapier, bringt Niederschläge in den Aluminium-, Zink- und Eisen(oxydul- und -oxyd)salzen hervor, wird in der Kälte aus seinen Salzen durch Ammoniak gefällt, während es selbst in der Wärme das Ammoniak austreiben kann. Die Anilinsalze sind farblos und geruchlos, färben sich aber an der Luft roth.

Salzsaures Anilin, C_6H_7N,HCl. Feine Nadeln, die sich leicht in Wasser und Weingeist lösen und unzersetzt sublimiren. Platinchlorid zur weingeistigen Lösung gemischt bewirkt die Bildung feiner Nadeln, $C_6H_7N,HCl,PtCl_2$, die sich wenig in Aetherweingeist, nicht in Aether lösen. — Schwefelsaures Anilin, $2(C_6H_7N),SH_2O_4$. Es krystallisirt aus heissem Weingeist in silberglänzenden Blättchen, ist leicht löslich in Wasser, verdünntem Weingeist und kochendem absolutem Weingeist, wenig in kaltem absolutem Alkohol und nicht in Aether. — Oxalsaures Anilin, $2(C_6H_7N),C_2H_2O_4$. Es krystallisirt aus Wasser in Blättchen, aus Weingeist in sternförmig vereinigten Nadeln, löst sich leicht in Wasser, schwierig in absolutem Alkohol, nicht in Aether. Die Krystalle färben sich bei 100°, zersetzen sich in etwas höherer Temperatur unter Schmelzung und Entwickelung von Anilin, Kohlensäure und (bei 160° bis 180°) Kohlenoxyd und hinterlassen eine rothe Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einem Gemenge von Formanilid und Oxanilid gesteht.

In Berührung mit Chromsäure entzündet sich das Anilin; bei Vermischung der wässrigen Lösungen beider Substanzen entstehen dunkelblau oder dunkelgrün gefärbte Niederschläge; übermangansaures Kalium wird durch Anilin reducirt und beim Erwärmen bringt es in Silberlösung einen schwarzbraunen, in Goldlösung einen purpurfarbenen Niederschlag hervor. Die wässrige Lösung des schwefelsauren Anilins entwickelt beim Kochen mit Bleisuperoxyd Kohlensäure, riecht nach Ameisensäure, nimmt eine blaue Farbe an und enthält Ammoniak (siehe unten „Fuchsin") (Hofmann, Ann. 47, 37). — Das Anilin wird von starker Salpetersäure unter reichlicher Entwickelung rother Dämpfe in Trinitrophenylalkohol verwandelt (Hofmann, Ann. 47, 72); bei Destillation mit verdünnter Salpetersäure bilden sich Nitro-, Binitro- und Trinitrophenylalkohol (Hofmann, Ann. 103, 348). — Nach Hunt wird das Anilin, wenn seine salpetersaure Lösung mit Stickoxyd oder das salzsaure Salz mit salpetrigsaurem Silber behandelt wird, nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Anilin.}}{2\,C_6H_7N} + N_2O_3 = \underset{\text{Phenylalkohol.}}{2\,C_6H_6O} + 4\,N + H_2O$$

zerlegt, während Hofmann (Ann. 75, 356) nach dem ersten Verfahren nur harzige Substanzen und Nitrophenylalkohol, nach dem zweiten aber auch Phenylalkohol erhielt. Mathiessen (Ann. 108, 212) fand, dass das Endresultat der Einwirkung salpetriger Säure auf Anilin allerdings Phenylalkohol, Stickgas und Wasser ist, dass aber stets nach den beiden von Hunt angegebenen Methoden, oder auch bei directer Einwirkung salpetriger Säure auf Anilin die Zersetzung in zwei Phasen vor sich geht:

$$\text{I.}\quad \underset{\text{Anilin.}}{2\,C_6H_7N} + 2\,H_2O + N_2O_3 = \underset{\text{Phenylalkohol.}}{2\,C_6H_6O} + 2\,NH_3 + N_2O_3.$$

$$\text{II.}\quad 2\,NH_3 + N_2O_3 = 4\,N + 3\,H_2O.$$

Das in der ersten Phase auftretende Ammoniak lässt sich nicht nur bei Zersetzung des Anilins mit salpetriger Säure nachweisen, sondern auch bei Behandlung des Anilins mit Braunstein und Schwefelsäure oder übermangansaurem Kalium (Ann. 111, 89).

Das Anilin und seine Derivate (auch Toluidin und Nitranisidin) zerlegen sich in alkoholischer Lösung mit salpetriger Säure in der Art, dass in 2 Mol. Anilin 3 H durch N ersetzt, also durch Eintritt des dreiatomigen $\overset{'''}{N}$ die beiden Molecüle zusammengehalten werden:

$$2\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N + NHO_2 = C_{12}H_{11}N_3 + 2\,H_2O.$$

Diese Verbindungen krystallisiren gut, besitzen sehr schwach basische Eigenschaften, geben mit Platinchlorid (und Goldchlorid) mit Leichtigkeit Doppelverbindungen, z. B. $C_{12}H_{11}N_3, 2\,HCl, 2\,PtCl_2$, denen zufolge sie Diamide sind und vielleicht die Formel $\left.\begin{matrix}C_6H_4N\\C_6H_7\end{matrix}\right\}N_2$ besitzen. — Bei Behandlung dieser Diamide in alkoholischer Lösung mit salpetriger Säure werden wieder 3 H durch N ersetzt und es entstehen salpetersaure Salze, aus welchen Alkalien Basen von der Formel $\left.\begin{matrix}C_6H_4N\\C_6H_4N\end{matrix}\right\}N_2$

fällen. Diese letzteren sind weissgelbe, in Wasser schwer lösliche Niederschläge, die mit der grössten Heftigkeit explodiren und Platinverbindungen von der Zusammensetzung $\text{C}_{12}H_8N_4, 2HCl, 2PtCl_2$ bilden (Griess, Ann. 113, 337; Supplement 1, 100).

Chlorgas verwandelt das Anilin unter starker Wärmeentwickelung in einen schwarzen Theer; wird es durch die wässrige, weingeistige oder salzsaure Lösung geleitet, so färbt diese sich erst blau, dann schwarz und scheidet wieder einen schwarzen Theer aus, der bei der Destillation mit Wasser Trichloranilin, Trichlorphenylalkohol und Salzsäure entwickelt und Kohle hinterlässt (Hofmann, Ann. 53, 8). Die salzsaure Lösung des Anilins liefert bei Behandlung mit Chlorgas eine Salmiak enthaltende Flüssigkeit und ein harziges Product, welches mit Wasser von 60^0 bis 70^0 übergossen bei fortgesetzter Einwirkung des Chlors sich in Chloranil, C_6Cl_4O_2, verwandelt (Geuther und Hofacker, Ann. 108, 54). Auch Salzsäure und chlorsaures Kalium bilden aus dem Anilin Salmiak und Chloranil; zuerst entsteht noch, namentlich bei langsamem Zusatz des chlorsauren Kaliums, eine in kleinen Flocken sich abscheidende Verbindung, die auch von chloriger Säure aus dem salzsauren Anilin hervorgebracht wird (Fritzsche, Journ. f. prakt. Chem. 28, 202; Hofmann, Ann. 47, 67).

Brom und Bromwasser setzen sich mit Anilin zu bromwasserstoffsaurem Anilin und Tribromanilin um (Fritzsche, ibid. 28, 204). — Jod löst sich im Anilin mit brauner Farbe unter Bildung der jodwasserstoffsauren Salze des Anilins und Jodanilins (Fritzsche, ibid. 28, 202. Hofmann, Ann. 67, 64).

Trocknes Anilin verschluckt Cyangas unter Wärmeentwickelung, wobei es sich dunkler färbt, den Geruch nach Blausäure entwickelt und braun gefärbtes Cyananilin absetzt; die alkoholische Lösung des Anilins scheidet beim Durchleiten von Cyangas, bis die Flüssigkeit danach riecht, fast reines Cyananilin ab (Hofmann, Ann. 66, 129).

Chlorcyan wird unter starker Wärmeentwickelung vom Anilin verschluckt, dabei nimmt es eine dunkle Farbe an, verdickt sich und wird in salzsaures Melanilin verwandelt; demselben ist Anilinharnstoff beigemengt und um so mehr, je weniger das Wasser ausgeschlossen wird. Wie das Chlorcyan wirkt auch das Bromcyan, während das Jodcyan nur Jodanilin neben Blausäure und einem braunen jodhaltigen Producte hervorbringt (Hofmann, Ann. 67, 129).

Wird jedoch das Chlorcyan durch eine kalt gehaltene ätherische Lösung des Anilins geleitet, so fällt reines salzsaures Anilin und die davon abgegossene ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten Cyananilid:

$$2\,\text{C}_6H_7N + \text{C}NCl = \underbrace{\text{C}_6H_7N, HCl}_{\text{Salzsaures Anilin.}} + \underbrace{\text{C}_6H_6(Cy)N}_{\text{Cyananilid.}};$$

erst beim Erhitzen des salzsauren Anilins mit Cyananilid oder wenn beim Einleiten des Chlorcyans in Anilin Temperaturerhöhung eintritt, bildet sich salzsaures Melanilin, $\text{C}_{13}H_{13}N_3, HCl$ (Cahours und Cloez, Ann. 90, 91).

Carbonylchlorür erstarrt mit Anilin zu einer Krystallmasse aus salzsaurem Anilin und Carbanilid bestehend (Hofmann, Ann. 57, 267). Auch mit Phosphorchlorür und Chlorkiesel bilden sich krystallisirende Verbindungen (Hofmann, ibid.).

Eine Mischung von Anilin und Schwefelkohlenstoff entwickelt Schwefelwasserstoff und erstarrt nach mehreren Wochen zu krystallinischem Sulfocarbanilid. — Cyansäuredampf wird von Anilin absorbirt unter Wärmeentwickelung und Bildung von Carbanilanid (Hofmann, ibid.). — Mit Cyansäureäther mischt sich das Anilin unter Bildung von Aethyl-Phenylharnstoff (Wurtz, Ann. 80, 349).

Das Anilin verwandelt sich beim Sieden mit rauchender Schwefelsäure zuerst in Sulfanilsäure ($C_6H_7NSO_3$), darauf in Disulfanilsäure ($C_6H_7NS_2O_6$) (Buckton und Hofmann, Ann. 100, 163).

Die Bromüre und Jodüre der Alkohole bilden mit dem Anilin die brom- und jodwasserstoffsauren Salze neuer Basen, in welchen 1 At. H des Anilins durch ein Alkoholradical ersetzt ist, z. B.:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\Br\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N, HBr$$

Anilin. Brom-äthyl. Bromwasserstoffsaures Aethyl-anilin.

(Hofmann, Ann. 74, 117).

Mit dem Aethylenbromür verbindet sich das Anilin bei mehrstündigem Erhitzen auf 100°, wenn auf 2 Vol. Anilin 1 Vol. des Bromürs angewandt wird, zu bromwasserstoffsaurem Anilin und bromwasserstoffsaurem Aethylen-Anilin (und geringen Mengen zweier anderer Basen):

$$4\,C_7H_7N + 2\,C_2H_4Br_2 = 2\,C_6H_7N, HBr + \left.\begin{matrix}(C_2''H_4)_2\\(C_6H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2Br_2$$

Bromwasserstoffsaures Anilin. Bromwasserstoffsaures Diäthylen-Diphenyldiamin.

(Hofmann, Ann. de Chim. et de Phys. [3.] 54, 197).

Lässt man dagegen Aethylenbromür mit einem grossen Ueberschuss von Anilin eine halbe Stunde sieden, so bildet sich Monoäthylen-Diphenyldiamin, $\left.\begin{matrix}C_2''H_4\\(C_6H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$ (Hofmann, Centralbl. 1860, 17).

Chloroform und Anilin bilden beim Erhitzen auf 180° bis 190° salzsaures Anilin und salzsaures Formyl-Diphenyldiamin:

$$4\,C_6H_7N + CHCl_3 = 2\,C_6H_7N, HCl + \left.\begin{matrix}C'''H\\(C_6H_5)_2\\H\end{matrix}\right\}N_2, HCl$$

Salzsaures Anilin. Salzsaures Formyl-Diphenyldiamin.

(Hofmann l. c.).

Doppelt Chlorkohlenstoff und Anilin zersetzen sich bei 170° bis 180° in salzsaures Anilin und die salzsaure Verbindung einer neuen

Basis, deren Formel $\left.\begin{matrix}\overset{''''}{C}\\(C_6H_5)_3\\H_2\end{matrix}\right\}N_3$ oder $\left.\begin{matrix}CN\\(C_6H_5)_3\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$ zu schreiben ist, nach der Gleichung:

$$6\,C_6H_7N + C\,Cl_4 = C_{19}H_{17}N_3, HCl + 3\,C_6H_7N, HCl$$

(Hofmann l. c.).

Die von Runge schon beobachtete blaue Färbung des Anilins beim Vermischen desselben mit einer Chlorkalklösung hat Veranlassung zur Darstellung einiger Farbstoffe aus dem Anilin gegeben. Nach Béchamp (Ann. de Chim. et de Phys. [3.] 59, 396) bildet sich beim Erhitzen des Anilins mit Salzen der Metalle, deren Oxyde leicht reducirbar sind, der blaue, violette oder rothe Farbstoff, ohne dass die Mischung dabei am Gewicht verliert; die Säure des Salzes nimmt keinen Antheil an dieser Metamorphose, das Metall wird reducirt. Z. B. Anilin wird beim Kochen mit einer concentrirten Eisenchloridlösung schön roth, zugleich entsteht Eisenchlorür; krystallisirtes salpetersaures Quecksilber(oxydul) (NHg_2O_3, H_2O) mit dem doppelten Gewicht Anilin auf 200° erhitzt setzt alles Quecksilber metallisch ab, während das Anilin sich roth färbt; wasserfreies Chlorzinn mit Anilin erhitzt erzeugt den rothen Farbstoff erst dann, wenn Wasser hinzugefügt wird; Chlorzink, schwefelsaures Zink oder Kupfer, chlorsaures Kalium, salpetersaures Blei u. s. w. bilden mit dem Anilin den rothen Farbstoff nicht, er kann auch nicht hervorgebracht werden mit Eisenoxydhydrat, Quecksilberoxyd, essigsaurem Quecksilber(oxydul), chromsaurem Quecksilber(oxyd). Von den Säuren bewirkt Arsensäure — die dabei zu arseniger Säure reducirt wird — die Bildung des Farbstoffs, aber salpetersaures Anilin kann bis auf 210° mit Anilin erhitzt werden, ohne eine Veränderung hervorzubringen.

Der rothe Farbstoff — Fuchsin —, $C_{12}H_{12}N_2O$ (?), lässt sich auf folgende Weise mit salpetersaurem Quecksilber(oxydul) in isolirter Form erhalten: Das beim Erhitzen von 2 Th. Anilin mit 1 Th. NHg_2O_3, H_2O auf 200° erhaltene Product wird in Wasser vertheilt, verdunstet, die Flüssigkeit von dem aus salpetersaurem Anilin, Anilin und Fuchsin bestehenden Rückstand abgegossen, derselbe mit Sodalösung übergossen und die ungelöst bleibende halbflüssige Masse einige Zeit auf 150° zur Entfernung des Wassers erhitzt. Beim Uebergiessen mit grossen Mengen Benzol wird dieser Masse das Anilin entzogen und sie dabei hart und pulverisirbar; sie wird mit Aether gewaschen, so lange sich derselbe noch färbt, dann getrocknet, in verdünnter Salzsäure gelöst, die rothe Lösung filtrirt, mit verdünntem Ammoniak vermischt, der rothe Niederschlag von Fuchsin getrocknet, in wenig Weingeist gelöst und mit Aether wieder gefällt. Der Niederschlag, Fuchsin, besteht nach dem Trocknen aus grünen, metallisch glänzenden, nicht krystallinischen Schüppchen. — Bei der Behandlung des rohen Fuchsins mit Salzsäure bleibt ein violetter, mit dieser Farbe in Alkohol löslicher Farbstoff ungelöst.

Das Fuchsin löst sich in geringer Menge mit rother Farbe in Wasser, leicht in Alkohol, nicht in Aether; es bildet mit den Säuren nicht krystallisirende Salze, die im neutralen Zustande roth, bei überschüssiger Säure gelb sind; schweflige Säure entfärbt allmälig die Lösung, beim Verdunsten wird sie wieder roth. — Salzsaures Fuchsin, $C_{12}H_{12}N_2O, HCl$ (?), ist röthlichgelb, die concentrirte Lösung intensiv roth und giebt mit den Ammoniumsalzen der Oxalsäure, Phosphorsäure und Arsensäure die Fuchsinsalze dieser Säure als rothe Niederschläge, die sich in reinem Wasser lösen. Platinchlorid bringt in der Lösung des salzsauren Fuchsins einen violetten, nicht krystallinischen Niederschlag — $C_{12}H_{12}N_2O, HCl, PtCl_2$ (?) — hervor, der nicht in Wasser, wenig in Aether, leichter mit violetter Farbe in Alkohol löslich ist.

Von Willm (Repert. de Chim. 1860, 204) ist eine Analyse des violetten Farbstoffs des Anilins — Aniléin — ausgeführt und dafür die der Formel $C_{18}H_{17}N_3O$ entsprechende Zusammensetzung gefunden. Dieses Aniléin giebt mit concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure blaue Lösungen, die auf Zusatz von Wasser wieder violett werden.

Zur Darstellung der Anilinfarben (Jahresber. 1859, 755. Chem. Centralbl. 1860) hat man folgende Methoden in Anwendung gebracht: Eine (salz-)saure

Lösung des Anilins wird allmälig mit Chlorkalk vermischt, wobei eine Flüssigkeit resultirt, welche frisch verwandt blau, nach mehreren Stunden lila und purpurn färbt (Beale und Kirkham); eine kalte Lösung des schwefelsauren Anilins wird mit einer wässrigen Lösung des chromsauren Kaliums vermischt, der nach 12 Stunden gebildete Niederschlag mit kaltem Wasser gewaschen und nach dem Trocknen bei 100° mit Benzol digerirt; der ungelöst bleibende Farbstoff wird getrocknet, in Holzgeist gelöst und daraus durch Verdunsten wieder gewonnen; eine starke weingeistige Lösung desselben zu einer kochenden verdünnten Lösung von Weinsäure oder Oxalsäure gefügt, färbt nach dem Erkalten Seide und Baumwolle lila oder purpurroth (Perkin). Anilin wird 15 bis 20 Minuten mit wasserfreiem Zinnchlorid gekocht, die beim Erkalten gallertartig erstarrende Masse in heissem Wasser gelöst und filtrirt, worauf sich beim Erkalten der Farbstoff abscheidet (Renard, Franc, Brooman, Verguin, Schlumberger). Eine schwefelsaure Lösung des Anilins wird mit Braunstein (Kay), Bleisuperoxyd (Price) oder übermangansaurem Kalium (Williams) erhitzt.

Chlor-, Brom- und Jodsubstitutionsproducte des Anilins.

§. 399.

	Formel und Gewicht eines Molecüls.	Schmelzpunkt.	Siedepunkt.	Spec. Gewicht.	Spec. Gew. d. Dampfes (ber.).	Spec. Volumen (ber.).
Chloranilin..	$\left.\begin{array}{r}C_6H_4Cl\\ H\\ H\end{array}\right\}N$ 127,5	64° bis 65° (Erstarrungsp. 57°)	über 200° unter theilweiser Zersetzung	schwerer als Wasser	4,41	124,1
Bromanilin..	$\left.\begin{array}{r}C_6H_4Br\\ H\\ H\end{array}\right\}N$ 172	50° (Erstarrungsp. 46°)			5,95	129,1
Jodanilin ...	$\left.\begin{array}{r}C_6H_4J\\ H\\ H\end{array}\right\}N$ 219	60° (Erstarrungsp. 51°)		schwerer als Wasser	7,58	138,8
Bichloranilin	$\left.\begin{array}{r}C_6H_3Cl_2\\ H\\ H\end{array}\right\}N$ 162				5,61	141,4
Bibromanilin	$\left.\begin{array}{r}C_6H_3Br_2\\ H\\ H\end{array}\right\}N$ 251	50° bis 60°			8,69	151,4
Trichloranilin.......	$\left.\begin{array}{r}C_6H_2Cl_3\\ H\\ H\end{array}\right\}N$ 196,5				6,80	158,7
Tribromanilin.......	$\left.\begin{array}{r}C_6H_2Br_2\\ H\\ H\end{array}\right\}N$ 330	117°	300° ungefähr		11,42	173,7
Chlorbibromanilin	$\left.\begin{array}{r}C_6H_2ClBr_2\\ H\\ H\end{array}\right\}N$ 285,5				9,88	168,7
αNitranilin..	$\left.\begin{array}{r}C_6H_4(NO_2)\\ H\\ H\end{array}\right\}N$ 138	108°	über 285°		4,77	134,3
βNitranilin..	$\left.\begin{array}{r}C_6H_4(NO_2)\\ H\\ H\end{array}\right\}N$ 138	141°			4,77	134,3
Binitranilin .	$\left.\begin{array}{r}C_6H_3(NO_2)_2\\ H\\ H\end{array}\right\}N$ 183	185°				

Chloranilin, $\left.\begin{matrix}C_6H_4Cl\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N$ (Hofmann, Ann. 53, 12). — Man unterwirft ein Gemenge von Chlorisatin, Kalilauge und festem Kalihydrat der Destillation; es geht mit den Wasserdämpfen ein im Halse der Retorte und in der Vorlage krystallinisch erstarrendes Oel über, das nicht alkalisch reagirt; sobald aber der Inhalt der Retorte fast trocken geworden ist, entwickeln sich Wasserstoff und Ammoniak, das braune ölartige Destillat erstarrt nicht mehr und der obere Theil der Retorte beschlägt sich mit einer blauen Materie. Die zuerst übergehende krystallinische Masse ist Chloranilin, welches man auf einem Filter mit Wasser auswäscht und aus heissem Weingeist umkrystallisirt; das zuletzt übergehende nicht erstarrende Oel ist Anilin. — Chlormelanilin liefert bei der trocknen Destillation Chloranilin. — Das Chloranilin krystallisirt sehr leicht in regulären Oktaedern, die sich an der Luft nicht ändern, in Alkohol und Aether, den fetten und ätherischen Oelen leicht, in Wasser nur wenig löslich und im Geruch und Geschmack vom Anilin nicht zu unterscheiden sind; sie schmelzen zwischen 64° bis 65°, das Thermometer sinkt beim Erstarren auf 57°, verflüchtigen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, lassen sich leicht mit Wasserdämpfen überdestilliren, werden aber bei der Destillation für sich theilweise zersetzt. Die gelbe Färbung des Fichtenholzes wird durch eine saure Chloranilinlösung wie vom Anilin hervorgebracht, dagegen wird von Chlorkalk nur eine schwach violette, rasch in Orange übergehende, von Chromsäure keine Färbung bewirkt.

Die Salze des Chloranilins reagiren sauer und werden auf Zusatz einer Säure zu einer alkoholischen Lösung der Basis als Krystallbrei gefällt und aus heissem Wasser oder Alkohol umkrystallisirt. — Salzsaures Chloranilin, C_6H_6ClN, HCl, krystallisirt in durchsichtigen, gut ausgebildeten Krystallen, die bei vorsichtigem Erhitzen sublimiren. Platinchlorid bringt einen gelben Niederschlag, $C_6H_6ClN, HCl, PtCl_2$, hervor, der sich in siedendem Wasser, Alkohol und Aetherweingeist löst. — Saures oxalsaures Anilin, $2(C_6H_6ClN, C_2H_2O_4) + H_2O$. In kaltem Wasser und Alkohol schwer lösliche salpeterähnliche Krystallnadeln, die beim Lösen des Chloranilins in warmer wässriger Oxalsäure und beim Vermischen der warmen weingeistigen Lösung der Basis mit so viel Oxalsäure, dass die Basis im grossen Ueberschuss bleibt, sich bilden.

Das Chloranilin wird von chlorsaurem Kalium und Salzsäure in Trichlor- oder Quintichlorphenylalkohol, zuletzt in Chloranil, von Chlor in Trichloranilin, von Brom in Bibromchloranilin verwandelt; Salpetersäure verwandelt es in eine gelbe krystallisirende Säure, vielleicht Pikrinsäure, oder eine harzige Substanz; bei der Destillation mit trocknem Kalk oder Baryt entwickeln sich Anilin, Ammoniak und Wasser und im Rückstande befinden sich Chlorcalcium und viel Kohle. Kaliumamalgam regenerirt Anilin.

Bichloranilin, $\left.\begin{matrix}C_6H_3Cl_2\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N$ (Hofmann l. c.). — Wegen der Schwierigkeit, das Bichlorisatin vom Chlorisatin zu trennen, wurde ein Gemenge derselben der Destillation mit Kali unterworfen und neben Oktaedern des Chloranilins eine in langen Prismen krystallisirende Basis, offenbar das Bichloranilin, erhalten.

Trichloranilin, $\left.\begin{matrix}\mathrm{C_6H_2Cl_3}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}N$ (Hofmann l. c.). — Das Gemenge von Trichloranilin und Trichlorphenylalkohol, welches sich bei der Einwirkung des Chlors auf Anilin bildet, wird mit Kali der Destillation unterworfen, wobei mit den Wasserdämpfen das Trichloranilin überdestillirt. — Sehr flüchtige lange Nadeln, wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich; die Lösung reagirt neutral und die Substanz verbindet sich weder mit Basen noch Säuren.

Chlorbibromanilin, $\left.\begin{matrix}\mathrm{C_6H_2ClBr_2}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}N$ (Hofmann l. c.). — Chloranilin oder die Auflösung eines Salzes wird mit Brom vermischt und das Product aus heissem Weingeist umkrystallisirt. — Weisse Prismen, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, in heissem Wasser schmelzend und sich mit den Wasserdämpfen verflüchtigend; sie lösen sich in heisser Salzsäure und heisser Kalilauge oder Ammoniak, krystallisiren aber beim Erkalten wieder unverändert heraus.

Bromanilin, $\left.\begin{matrix}\mathrm{C_6H_4Br}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}N$ (Hofmann, Ann. 53, 41). — Bromisatin wird mit Kali oder Brommelanilin für sich destillirt: vergl. Chloranilin. — Es gleicht sehr dem Chloranilin, ist vollständig bei 50° geschmolzen und das Thermometer sinkt beim Erstarren auf 46°. — Salzsaures Bromanilin, $\mathrm{C_6H_6BrN,HCl}$, schiesst beim langsamen Verdunsten seiner Lösung in wohlausgebildeten Krystallen an und giebt mit Platinchlorid einen Niederschlag, $\mathrm{C_6H_6BrN,HCl,PtCl_2}$. — Oxalsaures Bromanilin, $\mathrm{2C_6H_6BrN,C_2H_2O_4}$. In Wasser und Alkohol schwer, in Aether nicht lösliche undeutliche Krystalle.

Kaliumamalgam regenerirt Anilin aus dem Bromanilin.

Bibromanilin, $\left.\begin{matrix}\mathrm{C_6H_3Br_2}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}N$ (Hofmann l. c.). — Bibromisatin wird mit Kali destillirt. — Grosse, platte, vierseitige rhombische Säulen, wenig in heissem Wasser, leicht in Weingeist löslich, zwischen 50° bis 60° schmelzend und in seiner Lösung Fichtenholz gelb färbend. — Die Salze sind wenig beständig. — Salzsaures Bibromanilin, $\mathrm{C_6H_5Br_2N,HCl}$, palmzweigartige Krystalle, die von warmem Wasser unter Abscheidung der Basis zersetzt werden und beim Verweilen über Aetzkalk die Salzsäure verlieren. Platinchlorid bringt in der Lösung einen orangefarbenen Niederschlag hervor.

Tribromanilin, $\left.\begin{matrix}\mathrm{C_6H_2Br_3}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}N$ (Fritzsche, Journ. f. prakt. Chem. 28, 204. Hofmann l. c.). — Trocknes Anilin wird mit überschüssigem Brom oder die Lösung eines Anilinsalzes mit Bromwasser vermischt und der krystallinische Niederschlag nach dem Trocknen der Destillation unterworfen. — Weisse, glänzende, spröde Nadeln, die bei 117° schmelzen, bei etwa 300° destilliren, nicht in Wasser, wenig in kaltem Alkohol, leicht in kochendem Alkohol und Aether löslich sind. Das Tribromanilin vereinigt sich nicht mit Säuren oder Basen, kann mit concentrirter Kalilauge gekocht

und mit concentrirter Schwefelsäure bis zum Kochen erhitzt werden, ohne sich zu zersetzen.

Jodanilin, $\left.\begin{matrix} \text{€}_6 H_4 J \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$ (Hofmann, Ann. 67, 61). — Wasserfreies Anilin wird nach und nach mit dem 1½fachen Gewicht Jod, die entstandene krystallinische Masse mit verdünnter Salzsäure vermischt, die Lösung — welche salzsaures Anilin enthält — von dem abgeschiedenen salzsauren Jodanilin abgegossen, dieses mit etwas Salzsäure abgewaschen und aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Das so gewonnene in grossen, perlmutterglänzenden Tafeln anschiessende salzsaure Jodanilin wird in wässriger Lösung mit Ammoniak zersetzt, der weisse krystallinische Niederschlag von Jodanilin in Alkohol gelöst und mit Wasser aus der Lösung das Jodanilin gefällt. — Das Jodanilin krystallisirt in nadelförmigen Krystallen, riecht angenehm weinartig, schmeckt brennend, ist vollständig bei 60° geschmolzen und erstarrt bei 51°, ist unzersetzt flüchtig und lässt sich mit Wasserdämpfen überdestilliren; in Wasser ist es wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich. Beim Liegen an der Luft zersetzt sich das Jodanilin und färbt sich braun. — In saurer Lösung färbt das Jodanilin Fichtenholz gelb, mit Chlorkalk und Chromsäure giebt es aber nicht die Anilinreaction. Seine Salze sind meist weniger löslich als die Anilinsalze. — Salzsaures Jodanilin, $\text{€}_6 H_6 JN, HCl$, krystallisirt aus heissem Wasser in Blättern, löst sich wenig in kaltem Wasser, wird durch concentrirte Salzsäure fast vollständig aus der Lösung gefällt, ist auflöslich in Alkohol, nicht löslich in Aether. Platinchlorid fällt die Lösung orangegelb und krystallinisch: $\text{€}_6 H_6 JN, HCl, PtCl_2$. Oxalsaures Jodanilin, $2\text{€}_6 H_6 JN, \text{€}_2 H_2 \Theta_4$, in Wasser und Alkohol schwierig lösliche lange abgeplattete Nadeln.

Das Jodanilin giebt mit Chlor, Brom, Salpetersäure u. s. w. dieselben Producte wie das Anilin, während das Jod als solches, oder als Chlor- oder Bromjod abgeschieden wird. Aus dem Jodanilin lässt sich mit Kaliumamalgam oder Zink und Salzsäure Anilin wiedergewinnen.

*α*Nitranilin, $\left.\begin{matrix} \text{€}_6 H_4 (N\Theta_2) \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$ (Hofmann und Muspratt, Ann. 57, 215. Arppe, Ann. 93, 357). — Eine mit Ammoniak gesättigte alkoholische Lösung des Binitrobenzols wird so lange mit Schwefelwasserstoff behandelt, als sich noch Schwefel ausscheidet; dann mit Salzsäure versetzt, verdunstet, von noch ausgeschiedenem Schwefel filtrirt und mit Kali gefällt; der mit kaltem Wasser gewaschene harzige Niederschlag wird in kochendem Wasser gelöst, aus dem das *α*Nitranilin in langen gelben Nadeln krystallisirt. — Beim Erhitzen des Binitrobenzols mit Essigsäure und Eisenfeile wird das Nitranilin ebenfalls leicht erhalten.

Das *α*Nitranilin krystallisirt aus heissem Wasser in elastischen langen gelben Nadeln, schmeckt brennend süss, löst sich in 600 Th. Wasser von 18°,5, leichter in Alkohol und Aether, schmilzt bei 108° und bildet bei derselben Temperatur und auch schon bei 100° ein aus gelben, glänzenden Blättchen bestehendes Sublimat und destillirt über 285° fast ohne Zersetzung. Es ist schwerer als Wasser, reagirt nicht auf Pflanzenfarben und besitzt nur schwach basische Eigenschaften. — Salzsaures *α*Nitranilin, $\text{€}_6 H_6 (N\Theta_2) N, HCl$; mit Salzsäure bildet das Nitranilin eine farblose Lösung, welche beim Abdampfen perlmutterglänzende, rhombische

Tafeln absetzt, die sich leicht in Salzsäure und Alkohol lösen, aber von Wasser unter Abscheidung der Base zersetzt werden. In der alkoholischen Lösung bringt Platinchlorid einen gelben krystallinischen Niederschlag — $C_6H_6(NO_2)N,HCl,PtCl_2$ — hervor, der leicht in Wasser und Alkohol, wenig in Aether löslich ist. — Salpetersaures αNitranilin ist ein in Salpetersäure schwer, in Wasser leicht lösliches Krystallpulver. — Saures oxalsaures αNitranilin — $C_6H_6(NO_2)N,C_2H_2O_4$ — setzt sich in gelblichen Krystallen ab, wenn alkoholische Lösungen von Oxalsäure und Nitranilin vermischt werden.

Das αNitranilin wird beim Uebergiessen mit Brom unter Wärmeentwickelung in eine braune harzige Substanz verwandelt, welche aus Alkohol in gelblichen, neutralen Krystallen anschiesst und wahrscheinlich $C_6H_4Br_2(NO_2)N$ ist.

Die mit Schwefelwasserstoff behandelte ammoniakalische Lösung des αNitranilins scheidet beim Stehen unterschwefligsaures Ammonium ab und beim Verdunsten einen gelben Körper, der zur Befreiung von Schwefel mit Schwefelkohlenstoff, zur Entfernung einer harzigen Substanz mit warmem Alkohol und zuletzt mit Wasser abgewaschen wird. — Es bleibt ein gelbes, glanzloses, amorphes Pulver, von Arppe (Ann. 96, 113) Nithialin ($C_{12}H_{16}N_4S_4O$?) genannt, das bei 150^0 nicht, bei 200^0 rasch zerstört wird, sich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und verdünnten Säuren nicht oder kaum auflöst, mit überschüssiger concentrirter Schwefelsäure eine gelbliche Lösung bildet, in welcher schon von wenig Wasser ein gelber voluminöser Niederschlag hervorgebracht wird; concentrirtes Kali löst es beim Kochen unter Zersetzung, Salzsäure bringt in der Lösung einen gelben, im Ueberschuss der Säure löslichen Niederschlag hervor.

Bei der Destillation des Binitrobenzols mit weingeistigem Schwefelammonium bleibt Schwefel und eine braune harzige Substanz zurück, die sich aus kochendem Alkohol und Aether in gelben Flocken abscheidet. Diese Verbindung scheint $C_6H_8N_2 = \left.\begin{matrix} C_6H_4'' \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$ zusammengesetzt zu sein und ist Semibenzidam genannt; sie schmilzt unter kochendem Wasser, färbt sich in feuchtem Zustande an der Luft grünlich und giebt mit Schwefelsäure und Salzsäure leicht zersetzbare, in Wasser, Weingeist und Aether fast unlösliche Salze (Zinin, Journ. f. prakt. Chem. 33, 34).

βNitranilin, $\left.\begin{matrix} C_6H_4(NO_2) \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$ (Arppe, Ann. 90, 147; 93, 360). — Pyrotartonitranil (siehe Anile) wird mit einer Sodalösung, der etwas kaustisches Natron zugefügt ist, $\frac{1}{4}$ Stunde gekocht und das sich abscheidende βNitranilin nach dem Waschen mit kaltem Wasser aus heissem Wasser umkrystallisirt. — Spröde Nadeln oder Tafeln ohne Geschmack, die bei 141^0 schmelzen und ungefähr bei derselben Temperatur, aber nicht bei 100^0, sublimiren, bei der Destillation einen bedeutenden Rückstand lassen, sich leicht in Alkohol und Aether, in 45 Th. kochendem und 1250 Th. Wasser von 18^0,5 lösen. — Salzsaures βNitranilin, $C_6H_6(NO_2)N,HCl$. Das βNitranilin löst sich in kochender Salzsäure — wenn diese nicht in grossem Ueber-

schuss vorhanden ist — mit gelber Farbe und setzt beim Erkalten farblose, tafelförmige Krystalle ab, die von Wasser unter Abscheidung der Base zersetzt werden. Eine concentrirte alkoholische Auflösung mit einer gleichen Platinchloridlösung vermischt setzt einen gelben Niederschlag ab, der mit wenig Wasser gewaschen, abgepresst und aus heissem Alkohol umkrystallisirt wird, woraus er in haarfeinen, sternförmig gruppirten Nadeln anschiesst; die Zusammensetzung ist $C_6H_6(NO_2)N, HCl, PtCl_2$. — Beim Waschen mit Aetherweingeist bleibt eine gelbe Verbindung, $C_6H_6(NO_2)N, HCl, 2PtCl_2$, zurück, die von Alkalien unter Zurücklassung eines ziegelrothen Pulvers aufgelöst wird; dieses rothe Pulver löst sich in Wasser und Weingeist mit rother Farbe. — Salpetersaures βNitranilin. Die Base ist in warmer Salpetersäure leicht löslich und das Salz krystallisirt aus der Lösung in glänzenden, von Wasser zersetzt werdenden Nadeln.

Durch Schwefelammonium wird das βNitranilin nicht verändert (kein Nithialin gebildet. Arppe, Ann. 96, 118).

Dinitranilin, $\left.\begin{matrix} C_6H_3(NO_2)_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$ (Gottlieb, Ann. 85, 17). — In eine siedende verdünnte Sodalösung wird Citracondinitranil (oder Succindinitranil) eingetragen, wobei unter Kohlensäureentwickelung citraconsaures Natrium gebildet wird und sich gelbes, krystallinisches Dinitranilin pulverförmig abscheidet; durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Weingeist wird es gereinigt. — Beim langsamen Verdunsten der Lösung in Aetherweingeist krystallisirt es in grünlichgelben, deutlichen tafelförmigen Krystallen, die auf den schmalen Seitenflächen bläulichen Schimmer zeigen, in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser und Alkohol ziemlich löslich sind. Es schmilzt bei 185° unter beginnender Sublimation, erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen, dunkelgelben Masse und verpufft leicht bei raschem Erhitzen. — Das Dinitranilin besitzt keine basischen Eigenschaften mehr.

Bei zweistündigem Kochen des Dinitranilins mit überschüsssigem Schwefelammonium löst es sich unter dunkelrother Färbung der Flüssigkeit und setzt feine rothe Nadeln von:

Nitrophenylendiamin (Azophenylamin), $\left.\begin{matrix} C_6H_3''(NO_2) \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$,

ab. — Man verwandelt diese Base in das oxalsaure oder salzsaure Salz, das mehrmals umkrystallisirt und in heisser Lösung mit Ammoniak zersetzt wird; der Niederschlag wird endlich aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. — Lange, feine, zu Gruppen vereinigte lichtrothe Nadeln, die in der Flüssigkeit dunkelroth erscheinen und deren breitere Flächen einen goldgelben Schimmer zeigen; verdünnte Lösungen der Salze scheiden auf Zusatz von Ammoniak rothgelbe glänzende Schüppchen ab. Es löst sich ziemlich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, schmilzt in höherer Temperatur und scheint sich grösstentheils unverändert zu verflüchtigen; bei raschem Erhitzen tritt schwache Verpuffung ein. Das Nitrophenylendiamin besitzt nur schwach basische Eigenschaften, seine Salze werden von Wasser und Alkohol unter Abscheidung der Base zerlegt. — Salzsaures Nitrophenylendiamin, $C_6H_7(NO_2)N_2, HCl + H_2O$, setzt sich bei langsamem Verdunsten einer Lösung der Base in überschüssiger verdünnter Salzsäure in zu grossen Drusen vereinigten Prismen ab; sie sind bei durchgehendem Lichte hell braungrün und einige Flächen spiegeln mit eigen-

thümlichem Blau. Das Krystallwasser entweicht im Vacuum über Schwefelsäure und bei 100°, im letzteren Falle aber auch Säure. Wird eine verdünnte Lösung mit Platinchlorid verdunstet, so scheidet sich metallisches Platin ab, werden aber concentrirte Lösungen vermischt, so erhält man die Platinverbindung, $Є_6H_7(NΘ_2)N_2,HCl,PtCl_2$, in langen braunrothen Prismen (Hofmann). Wird die salzsaure Verbindung in eine kochende, mit Salzsäure vermischte Lösung von Magnesiumplatincyanür (§. 174) eingetragen, so löst es sich und beim Erkalten scheiden sich lange braungelbe Prismen, $2(ЄH_7[NΘ_2]N_2,CyH,CyPt) + 5H_2Θ$, ab. — Oxalsaures Nitrophenylendiamin, $Є_6H_7(NΘ_2)N_2,Є_2H_2Θ_4$. Feine gelbe Nadeln, oder lange braungelbe Prismen, die schwer löslich in Wasser sind.

Salpetrige Säure in die Lösung des salpetersauren Nitrophenylendiamins geleitet, bewirkt die Abscheidung weisser Krystallnadeln (Azonitrophenylendiamin), die $Є_6H_4N_4Θ_2$ zusammengesetzt sind und sich nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Nitrophenylen-diamin.}}{Є_6H_7N_3Θ_2} + NHΘ_2 = 2H_2Θ + \underset{\text{Neue Verbin-dung.}}{Є_6H_4N_4Θ_2}$$

bilden. Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser bilden sie lange, weisse, verfilzte Nadeln, die leicht in Alkohol und Aether löslich sind, bei 211° schmelzen und in etwas höherer Temperatur unter theilweiser Zersetzung sublimiren. Sie reagiren sauer, lösen sich leicht in Alkalien und kohlensauren Alkalien, ohne aber die alkalische Reaction aufzuheben oder Kohlensäure auszutreiben. — Das Kaliumsalz, $Є_6H_3KN_4Θ_2$, krystallisirt in Prismen, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. — Das Silbersalz, $Є_6H_3AgN_4Θ_2$, fällt als weisser amorpher Niederschlag beim Vermischen der möglichst gesättigten Ammoniaklösung der Säure mit salpetersaurem Silber. — Diese Säure ist aus dem Nitrophenylendiamin durch Ersetzung 3 At. H durch 1 At. N entstanden, welches Verhältniss die folgenden Formeln zeigen:

$$\left.\begin{matrix} Є_6H_3''(NΘ_2) \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2, \qquad \left.\begin{matrix} Є_6H_3''(NΘ_2) \\ N''' \\ H \end{matrix}\right\} N_2, \qquad \left.\begin{matrix} Є_6H_3(NΘ_2) \\ N''' \\ Ag \end{matrix}\right\} N_2$$

Nitrophenylendiamin. Neue Säure. Silbersalz.

(Hofmann, Ann. 115, 249).

§. 400. Cyananilin, $Є_{14}H_{14}N_4$ (Hofmann, Ann. 66, 129). — In eine Auflösung des Anilins in 5 bis 6 Th. Weingeist leitet man nur so lange Cyangas, bis die Flüssigkeit stark nach Cyan riecht; es setzen sich Krystalle des Cyananilins ab, die man einigemal mit kaltem Alkohol abwäscht, in verdünnter Schwefelsäure löst, aus der filtrirten Lösung mit Ammoniak wieder abscheidet und nach dem Trocknen aus grossen Mengen siedenden Alkohols umkrystallisirt. — Silberglänzende, geruch- und geschmacklose dünne Krystallflittern, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol, flüchtigen und fetten Oelen; sie schmelzen zwischen 210° bis 220° zu einem gelben Oele, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt, und zersetzen sich in höherer Temperatur unter Entwickelung von Anilin und Cyanammonium; auch mit Wasserdämpfen lässt sich das Cyananilin nicht überdestilliren.

Die Lösungen des Cyananilins reagiren neutral und die sauren Lösungen färben Fichtenholz nicht gelb, noch üben Chlorkalk oder

verdünnte Chromsäurelösung eine Einwirkung aus. Länger mit Säuren in Berührung tritt Zerlegung ein, indem Anilin frei wird und das Cyan sich mit den Elementen des Wassers umsetzt. — Salzsaures Cyananilin, $C_{14}H_{14}N_4, 2HCl$. Cyananilin wird in siedender verdünnter Salzsäure gelöst und die heiss filtrirte Lösung mit dem gleichen Volum rauchender Salzsäure vermischt; die gefällten farblosen Krystalle werden mit Salzsäure und dann mit Aether gewaschen. Sie sind leicht löslich in Alkohol und Wasser, zersetzen sich beim Abdampfen dieser Lösung grösstentheils, werden durch Salzsäure aus der Lösung abgeschieden, halten sich nach dem Trocknen unverändert, werden aber im feuchten Zustande zersetzt. Anilinwasser fällt das Cyananilin aus der Lösung des Salzes. Nach dem Vermischen einer siedend gesättigten Lösung des Cyananilins in ziemlich starker Salzsäure mit Platinchlorid setzen sich beim Erkalten orangegelbe Nadeln — $C_{14}H_{14}N_4, 2HCl, 2PtCl_2$ — ab, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösen, beim Verdunsten der Lösung zersetzt werden. — Salpetersaures Cyananilin, $C_{14}H_{14}N_4, 2NHO_3$. — Lange weisse Nadeln, die sich aus der Lösung der Base in heisser verdünnter Salpetersäure absetzen und ohne Zersetzung aus heissem Wasser umkrystallisiren lassen; sie sind wenig in kaltem Wasser und noch weniger in Alkohol und Aether löslich. — Schwefelsaures und oxalsaures Cyananilin sind leicht löslich.

Beim Abdampfen einer Lösung des Cyananilins in verdünnter Salzsäure (oder verdünnter Schwefelsäure) bleibt ein Gemenge von Salmiak, salzsaurem Anilin, Oxamid, Oxanilid und Oxanilamid, deren Bildung folgende Gleichungen veranschaulichen:

$$C_{14}H_{14}N_4 + 2H_2O - 2NH_3 = \underset{\text{Oxanilid.}}{C_{14}H_{12}N_2O_2}.$$

$$C_{14}H_{14}N_4 + 2H_2O - 2C_6H_7N = \underset{\text{Oxamid.}}{C_2H_4N_2O_2}.$$

$$C_{14}H_{14}N_4 + 2H_2O - NH_3 - C_6H_7N = \underset{\text{Oxanilamid.}}{C_8H_8N_2O_2}.$$

Das Cyananilin entwickelt beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure gleiche Volume Kohlenoxyd und Kohlensäure und bildet schwefelsaures Ammonium und Sulfanilsäure. — Es wird von Brom mit Heftigkeit angegriffen und liefert zuletzt Tribromanilin. — Wässriges und weingeistiges Kali sind auch beim Sieden ohne Einwirkung, beim Schmelzen mit Kalihydrat entweichen Anilin, Ammoniak und Wasserstoff und im Rückstand bleibt kohlensaures Kalium (Hofmann, Ann. 73, 180).

§. 401. Melanilin, $C_{13}H_{13}N_3 \left\{ \left. \begin{matrix} CN \\ (C_6H_5)_2 \\ H_3 \end{matrix} \right\} N_2 ? \right\}$ (Hofmann, Ann. 67, 129). — Salzsaures Anilin wird mit Cyananilid erhitzt (Cahours und Cloez, Ann. 90, 91); oder gasförmiges Chlorcyan in trocknes Anilin geleitet und zur Vollendung der Einwirkung die immer dicker werdende Masse von Zeit zu Zeit durch Erwärmen geschmolzen; das rohe Product — salzsaures Melanilin — wird in Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure gelöst, das Filtrat mit Kali vermischt, der weisse, zähe, nach einigen Augenblicken krystallinisch werdende Niederschlag mit kaltem Wasser gewaschen und aus einer Mischung von gleichen Theilen Weingeist und Wasser umkrystallisirt (Hofmann). — Weisse, harte, zerreibliche Krystallblättchen, ohne Geruch und bitter schmeckend, wenig in kaltem Wasser, leichter in heissem Wasser, in Alkohol, Aether, den flüchtigen und fetten Oelen löslich, bei 120⁰ bis 130⁰ zu einem

schwach gefärbten Oele schmelzend, bei 150⁰ bis 170⁰ sich zersetzend in Anilin und eine durchsichtige, amorphe Masse. Dieser harzige Rückstand ist vielleicht $C_{27}H_{25}N_7$ zusammengesetzt und könnte aus 3 Mol. Melanilin durch Abgabe von 2 Mol. Anilin entstehen (Hofmann, Ann. 74, 19). Gegen Fichtenholz, Chromsäure und Chlorkalk zeigt das Melanilin nicht die Reaction des Anilins; es bläut nur sehr empfindliches Lackmuspapier und bildet mit Säuren gut krystallisirende Salze. — Salzsaures Melanilin, $C_{13}H_{13}N_3,HCl$, ist sehr leicht löslich und wird beim Verdunsten nur als Gummi, das allmälig krystallinisch wird, erhalten. Platinchlorid bringt in der Lösung einen gelben krystallinischen Niederschlag — $C_{13}H_{13}N_3,HCl,PtCl_2$ — hervor, der sich wenig in Wasser, Alkohol und Aether löst. — Salpetersaures Melanilin, $C_{13}H_{13}N_3,NHO_3$, krystallisirt in sehr schwer löslichen Nadeln. — Saures oxalsaures Melanilin, $C_{13}H_{13}N_3,C_2H_2O_4$. Zu Sternen vereinigte Blättchen, in Wasser und Alkohol in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich. — Beim Erhitzen entwickelt es gleiche Volume Kohlenoxyd und Kohlensäure, Anilin destillirt über, dem ein heftig riechender Körper beigemengt ist, zuletzt legen sich grosse, strahlige Krystalle im Halse der Retorte an und es bleibt ein durchsichtiger harziger Rückstand. Aus den vermischten alkoholischen Lösungen von salpetersaurem Silber und Melanilin setzen sich harte, abgerundete Krystalldrusen ab, $2(C_{13}H_{13}N_3),NAgO_3$.

Beim vorsichtigen Zusatz von Chlorwasser zu einer salzsauren Lösung des Melanilins, bis der sich ausscheidende harzige Körper beim Umschütteln nicht mehr gelöst wird, entsteht salzsaures Dichlormelanilin, aus dessen Lösung Ammoniak Dichlormelanilin, $C_{13}H_{11}Cl_2N_3$, in weissen Flocken fällt, die aus Alkohol in harten Krystallblättchen anschiessen. — Chlorwasser im Ueberschuss zum salzsauren Melanilin gefügt, fällt eine harzige, neutrale Verbindung, sehr wahrscheinlich das dem Trichloranilin entsprechende Trichlormelanilin.

Brom zeigt dieselben Erscheinungen wie Chlor. Das Dibrommelanilin, $C_{13}H_{11}Br_2N_3$, besteht aus weissen Schuppen, die kaum in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich sind, bei der Destillation reines Bromanilin und einen harzigen Rückstand liefern.

Alkoholische Jodlösung fällt aus der Lösung des salzsauren Melanilins nur schwarze harzige Massen. Das Dijodmelanilin, $C_{13}H_{11}J_2N_3$, bildet sich jedoch beim Einleiten von Chlorcyan in eine ätherische Lösung des Jodanilins. Es wird mit Kali aus der Lösung des (schwer löslichen) salzsauren Salzes gefällt, aus Alkohol umkrystallisirt und gleicht sehr den correspondirenden Chlor- und Bromverbindungen.

Concentrirte Salpetersäure zerlegt das Melanilin mit Heftigkeit; mässigt man aber die Einwirkung, so erhält man eine in orangegelben, in's Violette schillernden Krystallen anschiessende Base, oder gelbe Prismen einer Säure, welche mit Alkalien scharlachrothe Salze bildet. Das dem Dichlormelanin entsprechende Dinitromelanin, $C_{13}H_{11}(NO_2)_2N_3$, entsteht beim Einleiten von Chlorcyan in eine ätherische Nitranilinlösung. — Der nach dem Verdunsten des Aethers bleibende krystallinische Rückstand löst sich in vielem heissem Wasser und setzt Krystalle eines indifferenten Körpers ab, während Ammoniak aus dem farblosen Filtrat schwefelgelbes, nach einigen Augenblicken krystallisirendes Dinitromelanilin fällt. — Es ist eine schuppig krystallinische Masse, von hellerer Farbe als das Nitranilin, löst sich schwierig in Alkohol, noch weniger in Aether und nicht in siedendem Wasser; aus der alkoholischen Lösung wird es

durch Wasser in goldglänzenden mikroskopischen flachen Nadeln gefällt. Beim Erhitzen entwickelt das Dinitromelanilin einen gelben Dampf von Nitranilin und lässt einen braunen harzigen Rückstand. — Die Salze sind farblos. — Salzsaures Dinitromelanilin, $Ꞓ_{13}H_{11}(NΘ_2)_2N_3,HCl$, krystallisirt in glänzenden Nadeln oder Blättern, die in Wasser ziemlich schwer löslich sind und mit Platinchlorid einen gelben, krystallinischen, in Alkohol und Wasser wenig, in Aether nicht löslichen Niederschlag — $Ꞓ_{13}H_{11}(NΘ_2)_2N_3,HCl,PtCl_2$ — geben.

Eine kalt gesättigte alkoholische Melanilinlösung absorbirt beträchtliche Mengen Cyangas und nach einiger Zeit setzen sich gelbliche, seideglänzende Krystalle von Cyanomelanilin, $Ꞓ_{15}H_{13}N_5$, ab, die mit kaltem Alkohol gewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt werden. — Es krystallisirt in blassgelben Nadeln, die sich nicht in Wasser, leicht in siedendem Alkohol lösen, beim Erhitzen Anilin und Ammonium entwickeln und eine harzige Masse hinterlassen. Es löst sich in Säuren mit grosser Leichtigkeit und nach einigen Augenblicken fällt Ammoniak noch unverändertes Cyanomelanilin, nach einigen Minuten erstarrt aber die salzsaure Lösung durch Abscheidung eines gelben, schwach krystallinischen Pulvers (Oxamelanil) und in der Lösung ist Salmiak. Die siedende alkoholische Lösung des Cyanmelanilins färbt sich auf Zusatz überschüssiger Salzsäure gelb und scheidet beim Erkalten weisse Nadeln ab.

§. 402. Toluidin, $\left.\begin{matrix}Ꞓ_7H_7\\H\\H\end{matrix}\right\}N$. — Es wurde 1845 von Hofmann und Muspratt (Ann. 54, 1) aus Nitrotoluol mit Schwefelammonium dargestellt. Auch das mit Salpetersäure verharzte Terpentinöl liefert bei der Destillation Toluidin (Chautard, Ann. 88, 340). — Durch die mit Ammoniak gesättigte alkoholische Lösung des Nitrotoluols leitet man in der Siedhitze Schwefelwasserstoff, sättigt mit Salzsäure, concentrirt die vom Schwefel abfiltrirte Flüssigkeit durch Verdunstung und destillirt dann mit Kali; das Destillat wird mit Oxalsäure übersättigt, im Wasserbade zur Trockne gebracht, und aus dem zurückbleibenden Gemenge von oxalsaurem Ammonium und oxalsaurem Toluidin letzteres mit heissem absolutem Alkohol ausgezogen; es krystallisirt beim Erkalten der alkoholischen Lösung fast vollständig heraus und wird in heisser wässriger Lösung mit Kalilauge versetzt, welche das Toluidin als farbloses, beim Erkalten erstarrendes Oel abscheidet, das endlich zur vollständigen Reinigung noch rectificirt werden muss. Nach Wilson (Ann. 77, 217) ist dem Schwefelammonium eine Auflösung von Kaliumsulfhydrat vorzuziehen. — Das Toluidin krystallisirt aus einer heiss gesättigten Lösung in wässrigem Alkohol in grossen breiten Blättern, löst sich leicht in Alkohol, Aether, den flüchtigen und fetten Oelen, in geringer Menge auch in Wasser, riecht weinartig, schmeckt brennend, ist schwerer als Wasser, schmilzt bei 40^0 und siedet bei 198^0. Geröthetes Lackmuspapier wird schwach gebläut, Fichtenholz von der sauren Lösung intensiv gelb gefärbt; mit Chlorkalk giebt eine wässrige Toluidinlösung nur eine schwach röthliche Färbung und mit Chromsäure einen röthlichbraunen Niederschlag. Die Salze besitzen grosse Krystallisationsfähigkeit und färben sich an der Luft schnell rosenroth. — Salzsaures Toluidin, $Ꞓ_7H_9N,HCl$, krystallisirt in weissen Schuppen, die leicht in Wasser und Alkohol, schwierig

in Aether löslich sind und bei vorsichtigem Erhitzen sublimiren. Beim Vermischen mit Platinchlorid scheiden sich orangegelbe Krystallflittern — $C_7H_9N,HCl,PtCl_2$ — ab. — Saures oxalsaures Toluidin, $2(C_7H_9N,C_2H_2O_4) + H_2O$. Feine, seideglänzende Nadeln, in Wasser und Alkohol in der Kälte schwer, in der Wärme leichter, in Aether kaum löslich.

Die Dämpfe des Toluidins über schmelzendes Kalium geleitet bilden unter Feuererscheinung Cyankalium. Concentrirte Salpetersäure zerlegt das Toluidin unter heftiger Entwickelung rother Dämpfe und Wasser fällt aus der Lösung gelbe Flocken eines in Alkalien löslichen und mit der Pikrinsäure viele Analogie zeigenden Körpers. — Auch Brom wirkt sehr energisch ein und das neu gebildete Product liefert beim Erhitzen Nadeln, die in Alkohol und Aether löslich, in Wasser nicht löslich sind, keine basischen Eigenschaften besitzen und wahrscheinlich ein dem Tribromanilin entsprechendes Tribromtoluidin sind.

Nitrotoluidin, $\left.\begin{matrix} C_7H_6(NO_2) \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$ (Cahours, Centralbl. 1850, 344), aus Binitrotoluol mit weingeistigem Schwefelammonium gewonnen, ist eine in gelben Nadeln krystallisirende Base.

Cyantoluidin stellte Hofmann (Ann. 66, 144) wie das Cyananilin aus dem Toluidin dar; es gleicht dem Cyananilin, ist aber noch weniger löslich in Alkohol und Aether als dieses.

Metoluidin, $C_{15}H_{17}N_3$ (Wilson, Ann. 77, 218). — Ueber das in einer gekrümmten Röhre dünn ausgebreitete Toluidin wird Chlorcyan geleitet, das harzige Product in Wasser und wenig Salzsäure gelöst, das Filtrat mit Kali gefällt und zur Entfernung noch unveränderten Toluidins einige Zeit damit gekocht und der Niederschlag nach dem Auswaschen aus Weingeist umkrystallisirt. — Krystallinische Blättchen, wenig in kaltem, mehr in heissem Wasser löslich. — Die salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid einen dunkelgelben Niederschlag, $C_{15}H_{17}N_3,HCl,PtCl_2$.

Xylidin, $\left.\begin{matrix} C_8H_9 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$ (Cahours, Ann. 76, 286. Church, Journ. f. prakt. Chem. 67, 44). — Es wird aus Nitroxylol mittelst reducirender Substanzen dargestellt. — Das Xylidin ist ein fast farbloses Oel, das an der Luft schnell röthlichviolett wird und verharzt, bei 213° bis 214° siedet, rothes Lackmuspapier bläut und mit Schwefelsäure und Oxalsäure sauer reagirende Salze bildet. — Das schwefelsaure Xylidin, $2C_8H_{11}N,SH_2O_4$, ist schwer löslich in kaltem Wasser und krystallisirt aus heissem in langen farblosen Nadeln.

Cumidin, $\left.\begin{matrix} C_9H_{11} \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$. — Diese Base wurde 1847 von Cahours aus dem Nitrocumol dargestellt, jedoch erst von Nicholson (Ann. 65, 58) genauer untersucht. — Man verfährt zur Darstellung aus Nitrocumol wie beim Anilin und Toluidin beschrieben ist. — Das Cumidin ist ein blassgelbes, stark lichtbrechendes, an der Luft roth werdendes Oel, von eigenthümlichem Geruch und brennendem Geschmack; in einer Mischung

von Eis und Schnee erstarrt es zu quadratischen Tafeln, es siedet bei 225°, besitzt das spec. Gew. 0,9529, löst sich leicht in Weingeist, Aether und den fetten Oelen, wenig in Wasser. Es färbt in saurer Lösung Fichtenholz gelb, zeigt aber nicht die Anilinreaction mit Chlorkalk; geröthetes Lackmuspapier bläut es nicht; mit den Säuren bildet es sauer reagirende Salze, die leicht krystallisiren, frisch dargestellt farblos sind, sich aber im feuchten Zustande an der Luft röthen, leicht in Wasser und noch leichter in Alkohol löslich sind. — Salzsaures Cumidin, $C_9H_{13}N, HCl$. Grosse wohlausgebildete Prismen, die in hoher Temperatur schmelzen und sublimiren. Die warme wässrige Lösung setzt nach Zusatz von überschüssigem Platinchlorid beim Erkalten lange gelbe Nadeln, $C_9H_{13}N, HCl, PtCl_2$, ab, welche von kochendem Wasser zerlegt werden, sich in wenigen Tropfen Alkohol lösen, nach einiger Zeit wieder ölförmig abscheiden und beim Verdampfen des Alkohols zu einer orangegelben Krystallmasse erstarren. — Salpetersaures Cumidin, $C_9H_{13}N, NHO_3$. Lange, farblose, in Wasser und Alkohol lösliche Krystallnadeln.

Concentrirte Salpetersäure löst das Cumidin mit Purpurfarbe und Wasser fällt eine flockige Materie, die die Eigenschaften einer Säure besitzt. Brom verwandelt es unter heftiger Reaction in eine feste Masse, die in Aether und Alkohol löslich ist und aus letzterem in langen Nadeln krystallisirt, wahrscheinlich Tribromcumidin. — Mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium bilden sich zwei Verbindungen, die vollkommen dem Chloranil und dem Trichlorphenylalkohol gleichen. — In Chlorkohlenoxyd erstarrt es zu einer Krystallmasse, die wohl Carbocumidid ist. Die Lösung in Schwefelkohlenstoff entwickelt Schwefelwasserstoff und Wasser fällt nach langer Zeit ein krystallinisch erstarrendes Oel, das aus Alkohol in langen Nadeln krystallisirt und Sulfocarbocumidid zu sein scheint.

Nitrocumidin, $\left.\begin{array}{r}C_9H_{10}(NO_2)\\H\\H\end{array}\right\}N$ (Cahours, Compt. rend. 24, 557; 26, 315). — Die aus Binitrocumol mit Schwefelammonium dargestellte Base krystallisirt in gelben Schuppen, die unter 100° schmelzen und beim Erkalten zu einer strahligen Masse erstarren, in höherer Temperatur theilweise unverändert sich verflüchtigen, sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether lösen. Das Nitrocumidin reagirt schwach alkalisch und bildet farblose, gut krystallisirende Salze. — Salzsaures Nitrocumidin, $C_9H_{12}(NO_2)N, HCl + H_2O$; weisse seideglänzende Nadeln. — Brom verwandelt das Nitrocumidin in ein krystallinisches Product, das keine basischen Eigenschaften mehr besitzt.

Cyancumidin, $C_{20}H_{26}N_4$ (Hofmann, Ann. 66, 144). — Es setzt sich aus der mit Cyangas gesättigten weingeistigen Lösung des Cumidins in langen Nadeln ab, die sich leichter in Weingeist lösen als Cyananilin und mit Salzsäure ein kaum in Wasser lösliches Salz bilden.

Cymidin, $\left.\begin{array}{r}C_{10}H_{13}\\H\\H\end{array}\right\}N$ (Barlow, 1856, Ann. 98, 245). — Nitrocymol wird mit Eisenfeile und Essigsäure zu einem Brei angerührt, destillirt, das Destillat mit Salzsäure behandelt, in welcher sich Cymidin löst, während eine an-

dere Modification des Cymols ungelöst bleibt, die salzsaure Lösung mit Natron vermischt, das abgeschiedene Cymidin durch Schütteln mit Aether entzogen, der Aether verdunstet und die braune Base im Wasserstoffstrome destillirt. — Das Cymidin ist ein gelbes, geruchloses Oel, etwas löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, leichter als Wasser und siedet bei etwa 250°. Die saure Cymidinlösung färbt Fichtenholz gelb, giebt aber mit Chlorkalk keine Reaction. — Salzsaures Cymidin, $C_{10}H_{15}N,HCl$. Die Verbindung scheidet sich beim Vermischen des Cymidins mit concentrirter Salzsäure ölig ab und erstarrt beim Schütteln oder Abdampfen. Platinchlorid erzeugt in der wässrigen Lösung einen gelben Niederschlag, $C_{10}H_{15}N,HCl,PtCl_2$, der wenig in Wasser, mehr in Alkohol und noch leichter in Aether löslich ist.

Salpetersäure wirkt heftig auf Cymidin ein und Wasser fällt eine halbfeste Substanz aus der Lösung. Brom wirkt schwach ein. Chlorcyan zeigt auch nur geringe Einwirkung und die mit heissem Wasser bereitete Lösung giebt auf Zusatz von Natronlauge einen Niederschlag, der wahrscheinlich dem Melanilin entspricht.

Imidbasen, $\left.\begin{matrix}C_nH_{2n-7}\\C_nH_{2n+1}\\H\end{matrix}\right\}N$.

§. 403.

	Formel und Gewicht eines Molecüls.	Schmelzpunkt.	Siedepunkt.	Spec. Gewicht.	Spec. Gew. d. Dampfes (ber.).	Spec. Volumen (ber.).
Methylanilin ...	$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\\H\end{matrix}\right\}N$ 107		192°		3,70	128,8
Aethylanilin ...	$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N$ 121		204°	0,954 bei + 18°	4,22	150,8
Amylanilin	$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_5H_{11}\\H\end{matrix}\right\}N$ 163		258°		5,64	205,8
Cetylanilin	$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_{16}H_{33}\\H\end{matrix}\right\}N$ 317	42° (Erstarrungsp. 28°)				
Aethylchloranilin	$\left.\begin{matrix}C_6H_4Cl\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N$ 155,5	Bei Winterkälte flüssig			5,38	168,1
Aethylnitranilin	$\left.\begin{matrix}C_6H_4(NO_2)\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N$ 166					
Aethyltoluidin .	$\left.\begin{matrix}C_7H_7\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N$ 135		217°	0,9391 bei 15°,5	4,67	172,8

Vergl. §. 83.

Methylanilin, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\\H\end{matrix}\right\}N$ (Hofmann, Ann. 74, 150). — Brommethyl und Anilin erstarren rasch zu einer krystallinischen Masse; Jodmethyl wirkt mit solcher Heftigkeit auf Anilin ein, dass die Flüssigkeit in's Sieden geräth. — Das Methylanilin ist ein durchsichtiges, eigenthümlich riechendes Oel, das bei 192° siedet und mit Chlorkalk purpurviolette Wolken bildet. Die Salze scheiden sich auf Zusatz von Säuren krystallinisch ab; das oxalsaure Salz zersetzt sich rasch unter Rückbildung von Anilin. — Aus der salzsauren Verbindung schlägt Platinchlorid ein durchsichtiges Oel nieder, das sich schnell in blassgelbe Krystallschuppen — $C_7H_9N, HCl, PtCl_2$ — verwandelt, die sich sehr bald schwärzen und in Wasser ausserordentlich löslich sind. — Wird Chlorcyan in die ätherische Lösung geleitet, so entsteht Methylcyananilid (Cahours und Cloez).

Aethylanilin, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N$ (Hofmann, Ann. 74, 128). — Trocknes Bromäthyl und Anilin (ersteres im Ueberschuss) wirken in der Kälte erst in einigen Stunden auf einander ein, beim gelinden Erwärmen erfolgt sogleich Reaction und das freiwillige Sieden erhält sich einige Zeit; es setzen sich vierseitige Tafeln von bromwasserstoffsaurem Aethylanilin ab. — Farbloses, stark lichtbrechendes Oel, das sich rasch an der Luft oder im Lichte bräunt, dem Anilin sehr ähnlich riecht, bei 18° das spec. Gew. 0,954 besitzt, bei 204° siedet, in saurer Lösung Fichtenholz gelb färbt, aber mit Chlorkalk keine violetten Wolken bildet. Die Salze sind in Wasser sehr leicht, in Alkohol etwas weniger löslich. — Bromwasserstoffsaures Aethylanilin, $C_8H_{11}N, BrH$, krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten der alkoholischen Lösung in grossen, prachtvollen Tafeln, sublimirt bei gelindem Erwärmen, zerlegt sich jedoch bei raschem Erhitzen in Anilin und Bromäthyl. — Die Platinverbindung, $C_8H_{11}N, HCl, PtCl_2$, fällt beim Vermischen concentrirter Lösungen von Platinchlorid und salzsaurem Aethylanilin als orangegelbes Oel, das allmälig krystallinisch erstarrt; aus verdünnten Lösungen krystallisirt es nach einigen Stunden in zolllangen Nadeln, die leicht in Wasser und Alkohol, weniger in Aether löslich sind.

Brom erzeugt aus dem Aethylanilin zwei krystallinische Producte, von welchen das eine noch basisch ist. Cyangas fällt aus der alkoholischen Lösung des Aethylanilins nach einiger Zeit kurze gelbe Prismen, offenbar Cyanäthylanilin; es wird aus der Lösung in verdünnter Schwefelsäure von Ammoniak mehlartig gefällt, von concentrirter Salzsäure aus dieser Lösung als salzsaures Salz in schönen Krystallen abgeschieden und bildet mit Platinchlorid eine sehr lösliche Verbindung. Mit Chlorcyan erstarrt das Aethylanilin unter Wärmeentwickelung zu einer harzigen Masse und das aus der salzsauren Verbindung — neben welcher sich noch ein indifferentes Oel bildet — abgeschiedene Alkaloid (Meläthylanilin) ist ein flüchtiges Oel. — Carbonylchlorür bildet ein salzsaures Salz und ein indifferentes Oel. Aus der Lösung in Schwefelkohlenstoff entwickelt sich langsam Schwefelwasserstoff, aber nichts Krystallinisches wird abgeschieden.

Das Aethylanilin giebt beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure Nitrophenylalkohol, Aethylamin und Ammoniak (Matthiessen,

Ann. 111, 87). Salpetrige Säure erzeugt Phenylalkohol, Aethylnitrit und Ammoniak (Riche, Ann. 111, 91).

Aethylchloranilin, $\left.\begin{matrix} Є_6 H_4 Cl \\ Є_2 H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$ (Hofmann, Ann. 74, 143). — Die Lösung des Chloranilins in Bromäthyl wird mehrere Tage auf 100° erhitzt. — Das Aethylchloranilin ist ein nach Anisöl riechendes Oel, das selbst in Winterkälte flüssig bleibt und mit Säuren Salze bildet, die weit löslicher als die Chloranilinsalze sind. — Das schwefelsaure und oxalsaure Salz krystallisiren; die Platinverbindung ist ein gelbes Oel.

Aethylbromanilin gleicht der vorhergehenden Verbindung vollkommen.

Aethylnitranilin, $\left.\begin{matrix} Є_6 H_4 (N Θ_2) \\ Є_2 H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$ (Hofmann, Ann. 74, 146). — Bromäthyl wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch, bei 100° noch weit schneller auf αNitranilin ein. — Aus heissem Wasser, in welchem das Aethylnitranilin ziemlich löslich ist, setzt es sich in sternförmig gruppirten Krystallen ab, aus der Lösung eines Salzes wird es durch Alkalien als gelbbraunes Oel gefällt, das nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt, in Alkohol und Aether ist es leicht löslich. Die Salze sind farblos, sehr leicht löslich und schmecken süss. — Die Platinverbindung, $Є_8 H_{10}(N Θ_2)N, HCl, PtCl_2$, bildet blassgelbe Schuppen.

Amylanilin, $\left.\begin{matrix} Є_6 H_5 \\ Є_5 H_{11} \\ H \end{matrix}\right\} N$ (Hofmann, Ann. 74, 153). — Anilin wird mit einem grossen Ueberschuss von Bromamyl mehrere Tage auf 100° erhitzt. — Farbloses Oel, in der Kälte nach Rosen, beim Erwärmen nach Fuselöl riechend und bei 258° siedend. — Die Salze mit Salzsäure, Bromwasserstoffsäure und Oxalsäure sind fettglänzend, ziemlich unlöslich und bilden beim Erhitzen mit Wasser eine Oelschicht, die beim Erkalten wieder erstarrt; das Platinsalz scheidet sich salbenartig ab und krystallisirt nur langsam, nachdem in der Regel schon ein Theil zersetzt ist. — Beim Kochen des Amylanilin mit verdünnter Salpetersäure und Zusatz von Wasser sobald die Reaction beginnt entstehen Nitrophenylalkohol, Amylamin und Ammoniak. Salpetrige Säure durch die Lösung des salpetersauren Amylamins geleitet erzeugt dieselben Basen (Matthiessen, Ann. 111, 86).

Cetylanilin, $\left.\begin{matrix} Є_6 H_5 \\ Є_{16} H_{33} \\ H \end{matrix}\right\} N$ (Fridau, Ann. 83, 29). — Cetyljodür und Anilin lässt man in äquivalenter Menge mehrere Tage mit einander in Berührung oder erhitzt im Wasserbad, entfernt das abgeschiedene jodwasserstoffsaure Anilin mit Aether und Wasser, löst das Cetylanilin in Salzsäure, zerlegt das Salz mit Kali und reinigt die Base durch Umkrystallisiren aus Weingeist. — Silberglänzende Schuppen, die bei 42° schmelzen, bei 28° zu einer festen, gelblichweissen, aus Krystallrosen gefügten Masse erstarren, sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösen, nicht auf Pflanzenfarben reagiren und mit Säuren Salze bilden, welche sich in Alkohol lösen und aus dieser Lösung durch Wasser wieder gefällt werden. —

Salzsaures Cetylanilin krystallisirt in weissen Nadeln, deren mit Platinchlorid gemischte weingeistige Lösung auf Zusatz von Wasser die Platinverbindung — $\text{Є}_{22}H_{39}N,HCl,PtCl_2$ — als röthlichgelbe, krystallinische Flocken abscheidet. — Oxalsaures Cetylanilin bildet weisse, verfilzte Nadeln.

Aethyltoluidin, $\left.\begin{matrix}\text{Є}_7H_7\\ \text{Є}_2H_5\\ H\end{matrix}\right\}N$ (Morley und Abel, Ann. 93, 311). — Toluidin wird mit überschüssigem Jodäthyl einige Tage auf 100° erhitzt. — Farbloses, eigenthümlich riechendes Oel, das sich beim Aufbewahren bräunt, bei 217° siedet und bei 15°,5 das spec. Gew. 0,9391 besitzt. — Das Jodür ist ein zwiebelartig riechendes, schweres Oel. — Die Platinverbindung — $\text{Є}_9H_{13}N,HCl,PtCl_2$ — scheidet sich bei vorsichtigem Zusatz von Platinchlorid zur salzsauren Lösung als Niederschlag ab, der sich im überschüssigen Platinchlorid löst und beim Abdampfen nicht wieder erscheint, auch in Alkohol löst, aber nach kurzer Zeit sich wieder absetzt; bei 100° wird es zersetzt.

Nitrilbasen, $\left.\begin{matrix}\text{Є}_nH_{2n-7}\\ \text{Є}_nH_{2n+1}\\ \text{Є}_nH_{2n+1}\end{matrix}\right\}N.$

§. 404.

	Formel und Gewicht eines Moleciüls.	Schmelzpunkt.	Siedepunkt.	Spec. Gewicht.	Spec. Gew. d. Dampfes (ber.).	Spec. Volumen (ber.).
Methyl-Aethylanilin	$\left.\begin{matrix}\text{Є}_6H_5\\ \text{Є}H_3\\ \text{Є}_2H_5\end{matrix}\right\}N$ 135				4,67	172,8
Biäthylanilin	$\left.\begin{matrix}\text{Є}_6H_5\\ \text{Є}_2H_5\\ \text{Є}_2H_5\end{matrix}\right\}N$ 149		213°,5	0,939 bei 18°	5,16	194,8
Methyl-Amylanilin	$\left.\begin{matrix}\text{Є}_6H_5\\ \text{Є}H_3\\ \text{Є}_5H_{11}\end{matrix}\right\}N$ 177				6,13	238,8
Aethyl-Amylanilin	$\left.\begin{matrix}\text{Є}_6H_5\\ \text{Є}_2H_5\\ \text{Є}_5H_{11}\end{matrix}\right\}N$ 191		262°		6,61	260,8
Biamylanilin	$\left.\begin{matrix}\text{Є}_6H_5\\ \text{Є}_5H_{11}\\ \text{Є}_5H_{11}\end{matrix}\right\}N$ 233		275° bis 280°		8,06	326,5
Bicetylanilin	$\left.\begin{matrix}\text{Є}_6H_5\\ \text{Є}_{16}H_{33}\\ \text{Є}_{16}H_{33}\end{matrix}\right\}N$ 541	unter 42°				
Biäthylchloranilin	$\left.\begin{matrix}\text{Є}_6H_4Cl\\ \text{Є}_2H_5\\ \text{Є}_2H_5\end{matrix}\right\}N$ 183,5				6,35	212,1
Biäthyltoluidin	$\left.\begin{matrix}\text{Є}_7H_7\\ \text{Є}_2H_5\\ \text{Є}_2H_5\end{matrix}\right\}N$ 163		229°	0,9242 bei 15°,5	5,64	205,8

Vergl. §. 84.

Methyl-Aethylanilin, $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} N$ (Hofmann, Ann. 74, 152). — Aethylanilin wird zwei Tage mit Jodmethyl auf 100° erhitzt. — Oel, das dem Methylanilin sehr ähnlich riecht, mit Chlorkalk keine violette Färbung mehr liefert und ausserordentlich leicht lösliche Salze bildet; selbst das Platinsalz scheidet sich als Oel ab.

Biäthylanilin, $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} N$ (Hofmann, Ann. 74, 135). — Ueberschüssiges Bromäthyl lässt man vier bis fünf Tage bei gewöhnlicher Temperatur oder kürzere Zeit bei höherer Temperatur auf Aethylanilin einwirken. — Farbloses Oel, das sich auch an der Luft nicht färbt, bei 213°,5 siedet und bei 18° das spec. Gew. 0,939 besitzt; es färbt in saurer Lösung Fichtenholz gelb und giebt mit Chlorkalk keine violette Färbung. — Bromwasserstoffsaures Biäthylanilin, $C_{10}H_{15}N,HBr$, ist leicht löslich, sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen und zerlegt sich bei raschem Erhitzen in Bromäthyl und Aethylanilin. — Die Platinverbindung, $C_{10}H_{15}N,HCl,PtCl_2$, fällt beim Vermischen concentrirter Lösungen als Oel, das nach einiger Zeit zur harten Krystallmasse erstarrt, und setzt sich aus verdünnteren Lösungen in gelben, kreuzförmig vereinten Krystallen ab.

Beim Erhitzen des Diäthylanilins mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure und darauf folgender Destillation mit Kali entwickeln sich Diäthylamin, Aethylamin und Ammoniak (Matthiessen, Ann. 111, 88). — Beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure auf 54° bilden sich Nitrophenylalkohol, Biäthylamin, Aethylamin und Ammoniak nach den Gleichungen:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} N + H_2O + NHO_3 = \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N + C_6H_6O + NHO_3,$$

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N + H_2O + NHO_3 = \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N + C_2H_6O + NHO_3,$$

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N + H_2O + NHO_3 = \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N + C_2H_6O + NHO_3.$$

Die Salpetersäure verwandelt den Phenylalkohol in Nitrophenylalkohol und den Weingeist in Aethylnitrit (Matthiessen l. c.).

Nach Wurtz (Jahresber. 1859, 383) erfolgt die Umsetzung mit Amylanilin z. B. nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_5H_{11} \\ H \end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix} NO_2 \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} C_5H_{11} \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ NO_2 \end{matrix}\right\} O,$$

$$\left.\begin{matrix} C_5H_{11} \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix} NO_2 \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix} C_5H_{11} \\ NO_2 \end{matrix}\right\} O;$$

wobei durch secundäre Reaction der salpetersaure Amyläther zu Amylnitrit reducirt werde.

Biäthylchloranilin, $\left.\begin{matrix}C_6H_4Cl\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N$ (Hofmann, Ann. 74, 144). — Aethylchloranilin wird zwei Tage mit Bromäthyl auf 100° erhitzt. — Die ölige Base riecht dem Aethylanilin ähnlich und giebt mit Platinchlorid eine orangegelbe, krystallinische Verbindung, $C_{10}H_{14}ClN, HCl, PtCl_2$.

Methyl-Amylanilin, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}N$ (Hofmann, Ann. 97, 15). — Es bildet sich bei der Destillation des Methyl-Aethyl-Amylanilinoxydhydrats. — Angenehm riechendes Oel, fast unlöslich in Wasser und mit Platin eine krystallisirende Verbindung — $C_{12}H_{19}N, HCl, PtCl_2$ — bildend.

Aethyl-Amylanilin, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_5\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}N$ (Hofmann, Ann. 74, 156). — Bromäthyl oder Jodäthyl und Amylanilin oder Bromamyl und Aethylanilin werden einige Tage auf 100° erhitzt. — Farbloses, bei 262° siedendes Oel, welches mit Salzsäure und Bromwasserstoffsäure schön krystallisirende Salze bildet und dessen Lösung in Salzsäure mit Platinchlorid einen gelben öligen Niederschlag — $C_{13}H_{21}N, HCl, PtCl_2$ — giebt, der rasch krystallisirt und bei 100° schmilzt. Das bromwasserstoffsaure Salz zerlegt sich bei der Destillation in Bromamyl und Aethylanilin.

Biamylanilin, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_5H_{11}\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}N$ (Hofmann, Ann. 74, 155). — Amylanilin und Bromamyl werden zwei Tage auf 100° erhitzt. — Dem Amylanilin ähnlich riechendes Oel, das zwischen 275° und 280° siedet. Mit Säuren bildet es in Wasser unlösliche Salze, die zuerst als Oelschicht auf der Oberfläche schwimmen und dann zu einer fettglänzenden Krystallmasse erstarren. — Das Platinsalz — $C_{16}H_{27}N, HCl, PtCl_2$ — scheidet sich erst als gelbes Oel ab, erstarrt jedoch schnell zu einer ziegelrothen Krystallmasse:

Bicetylanilin, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_{16}H_{33}\\C_{16}H_{33}\end{matrix}\right\}N$ (Fridau, Ann. 83, 31). — Gleiche Aequivalente Cetyljodür und Cetylanilin vereinigen sich rasch bei 100° zu dem jodwasserstoffsauren Salze dieser Base; die Salzmasse wäscht man mit heissem Weingeist, zerlegt sie mit heisser alkoholischer Kalilösung, kocht die ausgeschiedene Basis mit Weingeist aus, verwandelt sie in die salzsaure Verbindung und krystallisirt letztere so oft aus heissem Weingeist, bis sie vollkommen weiss ist. — Das Bicetylanilin bildet Krystallrosen und löst sich sehr schwer in kochendem Weingeist. — Die salzsaure Verbindung ist körnig krystallinisch und ihre Lösung giebt mit Platinchlorid einen weisslichen Niederschlag, $C_{38}H_{71}N, HCl, PtCl_2$, der sich in warmem Aether und Weingeist leicht löst, von heissem Alkohol zersetzt wird, aus Aether aber umkrystallisiren lässt.

Biäthyltoluidin, $\left.\begin{matrix}C_7H_7\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N$ (Morley und Abel, Ann. 93, 315). — Aethyltoluidin wird zwei oder drei Tage mit Jodäthyl auf 100° erhitzt. — Dem

Aethyltoluidin ähnlich riechendes farbloses Oel, das bei 229° siedet und bei 15°,5 das spec. Gew. 0,9242 besitzt. — Jodwasserstoffsaures Biäthyltoluidin, $C_{11}H_{17}N,HJ$, krystallisirt in schönen sechsseitigen Prismen, löst sich sehr leicht in Wasser und scheidet sich daraus als Oel ab, das beim Berühren mit einem Glasstab krystallinisch erstarrt; von Alkohol scheint es zersetzt zu werden. Die Platinverbindung ist eine harzige Masse.

Ammoniumbasen.

§. 405. Vergl. §. 85.

Triäthylphenylammonium (Hofmann, Ann. 79, 11). — Diäthylanilin wird mehrere Stunden mit Jodäthyl auf 100° erhitzt. — Das Oxydhydrat löst sich leicht in Wasser, schmeckt bitter und reagirt stark alkalisch; bei der Destillation liefert es Biäthylanilin und Elayl:

$$\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_3\\ C_6H_5\end{matrix}\right\}N,HO = H_2O + \underset{\text{Biäthylanilin.}}{\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\ C_6H_5\end{matrix}\right\}N} + \underset{\text{Elayl.}}{C_2H_4}.$$

Die Salze des Triäthylphenylammoniums sind krystallisirbar. — Die Platinverbindung, $(C_2H_5)_3(C_6H_5)NCl,PtCl_2$, ist ein blassgelber, nicht krystallinischer Niederschlag, unlöslich in Alkohol und Aether, fast unlöslich in Wasser.

Methyl-Aethyl-Amylphenylammonium (Hofmann, Ann. 79, 13). — Aethyl-Amylanilin wird mit Jodmethyl im Wasserbade erwärmt. — Das Oxydhydrat löst sich in Wasser und reagirt stark alkalisch. Bei trockner Destillation liefert es Methyl-Amylanilin und Elayl. — Die Platinverbindung, $(CH_3)(C_2H_5)(C_5H_{11})(C_6H_5)NCl,PtCl_2$, ist ein blassgelber, amorpher Niederschlag.

Triäthyltoluylammonium (Morley und Abel, Ann. 93, 317). — Triäthyltoluidin wird mehrere Tage mit Jodäthyl auf 100° erhitzt. — Die Lösung des Oxydhydrats in Wasser schmeckt sehr bitter, reagirt stark alkalisch und fällt die meisten Metallsalze. — Die Platinverbindung — $(C_2H_5)_3(C_6H_5)NCl,PtCl_2$ — ist ein krystallinischer Niederschlag, der in kaltem Wasser fast unlöslich ist, aus heissem Wasser in prächtigen Nadeln krystallisirt.

Polyammoniake, in welchen das Radical Phenyl vorkommt.

§. 406. Diamine. — Diese Verbindungen sind vom Typus $\left.\begin{matrix}H_2\\ H_2\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2$ sich ableitende Aminbasen der zweisäurigen (Glycol-)Alkohole (§. 144), in welchen typischer Wasserstoff durch das Radical Phenyl ersetzt ist. Erst in letzterer Zeit sind einige wenige hierher gehörige Verbindungen von Hofmann untersucht worden.

Aethylendiphenyldiamin, $\left.\begin{matrix}C_2''H_4\\ (C_6H_5)_2\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2$ (Hofmann, 1859, Journ. f. prakt. Chem. 80, 161). — Eine Mischung von 1 Vol. Bromäthylen

und 4 Vol. Anilin wird eine halbe Stunde gekocht; aus der entstandenen Krystallmasse löst Wasser eine grosse Menge bromwasserstoffsaures Anilin auf und lässt eine braune, harzige, allmälig krystallinisch werdende Substanz — Aethylendiphenyldiamin — ungelöst. Man reinigt sie durch Verwandeln in die salzsaure Verbindung, welche in concentrirter Salzsäure schwer löslich ist und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt wird, aus welcher endlich Kali die reine Basis als Oel abscheidet, welches bald fest wird. Die Bildung erfolgt nach der Gleichung:

$$4\left(\left.\begin{matrix}\text{Є}_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N\right)+\text{Є}_2''H_4,Br_2=\left.\begin{matrix}\text{Є}_2H_4\\(\text{Є}_6H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2+2\left(\left.\begin{matrix}\text{Є}_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N,HBr\right).$$

Das Aethylendiphenyldiamin ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schmilzt bei 57⁰. — Die salzsaure Verbindung ist $\text{Є}_{14}H_{16}N_2,2HCl$, die Platinverbindung $\text{Є}_{14}H_{16}N_2,2HCl,2PtCl_2$ zusammengesetzt.

Die alkoholische Lösung der Base mit Bromäthylen auf 100⁰ erhitzt zersetzt sich nach der Gleichung:

$$2\left[\left.\begin{matrix}\text{Є}_2''H_4\\(\text{Є}_6H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2\right]+\text{Є}_2''H_4,Br_2=\underbrace{\left.\begin{matrix}\text{Є}_2''H_4\\\text{Є}_2''H_4\\(\text{Є}_6H_5)_2\end{matrix}\right\}N_2}_{\text{Diäthylendiphenyldiamin.}}+\underbrace{\left.\begin{matrix}\text{Є}_2''H_4\\(\text{Є}_6H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2,2HBr.}_{\text{Bromwasserstoffsaures Aethylendiphenyldiamin.}}$$

Bei mehrstündiger Digestion der Base mit Jodäthyl bei 100⁰ bildet sich das Jodür des

Diäthyldiäthylendiphenyldiamin, $\left.\begin{matrix}\text{Є}_2''H_2\\(\text{Є}_2H_5)_2\\(\text{Є}_4H_5)_2\end{matrix}\right\}N_2$, welches in Prismen krystallisirt und aus welchem durch Kali die freie Base als krystallinischer, bei 70⁰ schmelzender Niederschlag abgeschieden wird. — Das in Nadeln krystallisirende Platinsalz hat die Formel $\text{Є}_{18}H_{24}N_2,2HCl,2PtCl_2$.

Diäthylendiphenyldiamin, $\left.\begin{matrix}\text{Є}_2''H_4\\\text{Є}_2''H_4\\(\text{Є}_6H_5)_2\end{matrix}\right\}N_2$ (Hofmann, Ann. de Chim. et de Phys. [3.] 54, 206). — Bei zweistündigem Erhitzen auf 100⁰ einer Mischung von 1 Vol. Bromäthylen und 2 Vol. Anilin entsteht eine harte, krystallinische Masse, die nach der Destillation mit Wasser mit concentrirter Kalilauge übergossen wird; das sich bildende halbflüssige Harz wird wieder mit Wasser gewaschen und damit destillirt — wobei viel Anilin übergeht — und der nach dem Erkalten hart werdende Rückstand mit kochendem Alkohol behandelt, der ein weisses, mehlartiges Pulver zurücklässt und beim Erkalten schöne Krystalle von Diäthylendiphenyldiamin absetzt; in der weingeistigen Mutterlauge bleibt eine andere Base in Lösung. Die Krystalle werden noch ein- oder zweimal aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. — Das Diäthylendiphenyldiamin besteht aus weissen, geruch- und geschmacklosen Krystallen, löst sich nicht in Wasser, wenig in kaltem, etwas mehr in kochendem Alkohol, leichter in Aether, schmilzt bei 157⁰ (148⁰?) und beginnt bei 300⁰ unter Zersetzung zu destilliren. Es reagirt nicht auf Pflanzenfarben und liefert mit Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure gut krystallisirende Salze. — Die salzsaure Verbindung ist $\text{Є}_{16}H_{18}N_2,2HCl$, die gelbe, krystallinische Platinverbindung $\text{Є}_{16}H_{18}N_2,2HCl,2PtCl_2$ zusammen-

gesetzt. — Bromäthylen ist selbst bei 100° bis 150° ohne Einwirkung auf das Diäthylendiphenyldiamin. Mit Jodmethyl bildet sich bei zweistündigem Erhitzen auf 100° eine harzige Masse, die zur Entfernung des Jodmethyls mit Wasser destillirt, zur Entfernung des jodwasserstoffsauren Diäthylendiphenyldiamins mit Wasser gewaschen und endlich mehrere Mal aus kochendem Wasser und schwachem Alkohol umkrystallisirt gelbliche Krystalle des Diäthylendiphenylmethyldiaminjodürs, $\left.\begin{array}{c} C_2''H_4 \\ C_2''H_4 \\ (C_6H_5)_2 \end{array}\right\} N_2, CH_3J$, liefert. Die Lösung giebt beim Behandeln mit Silberoxyd eine alkalisch reagirende Flüssigkeit, die das Oxydhydrat der Base enthält und alle Eigenschaften der Ammoniumbasen besitzt; nach Zusatz von Salzsäure bringt Platinchlorid einen blassgelben, amorphen Niederschlag, $C_{16}H_{18}N_2, CH_3Cl, PtCl_2$, hervor. — Jodäthyl wirkt dem Jodmethyl ähnlich, nur langsamer, das gebildete Jodür, $C_{16}H_{18}N_2, C_2H_5J$, krystallisirt in gelblichen, bei 100° schmelzenden Nadeln.

Die beiden oben erwähnten Basen, welche sich gleichzeitig mit dem Diäthylendiphenyldiamin bilden, sind mit diesem isomerisch; die in Alkohol leicht lösliche, welche durch Umlagerung seiner Atome in Diäthylendiphenyldiamin übergeführt wird, ist vielleicht C_8H_9N, die in Alkohol unlösliche $C_{24}H_{27}N_3$ zusammengesetzt.

Natanson (Ann. 98, 297) erhielt durch Erhitzen des Anilins mit Aethylenchlorür auf 200° eine Acetylanilin genannte Base, nach der Gleichung:

$$C_2H_4Cl_2 + 2\,C_6H_7N = \underset{\text{Salzsaures Anilin.}}{C_6H_7N, HCl} + \underset{\text{Salzsaures Acetanilin.}}{C_8H_9N, HCl.}$$

Das Acetanilin (Vinylanilin?), $\left.\begin{array}{c} C_2H_3 \\ C_6H_5 \\ H \end{array}\right\} N$, wird aus der erhitzten Masse durch Lösen derselben in Wasser, Vermischen mit Ammoniak, welches nur Anilin fällt, Verdampfen der gelben ammoniakalischen Lösung zur Trockne, Ausziehen des Rückstands mit absolutem Alkohol, Verdampfen des Auszugs, Lösen des Rückstands in wenig Wasser und Versetzen mit Barytwasser, als gelbbräunlicher Niederschlag gefällt, der rasch abfiltrirt werden muss, weil er durch Barytwasser (und auch durch Kalilauge) zersetzt wird. — Es ist ein hellbraunes, geruch- und geschmackloses Pulver, leicht in Alkohol, nicht in Wasser und Aether löslich und beim Verdunsten der alkoholischen Lösung als braune, glänzende, amorphe Masse zurückbleibend; es reducirt ammoniakalische Silberlösung, entwickelt mit salpetrigsaurem Silber Aldehyd, giebt mit den Säuren lösliche, nicht krystallisirende Salze und mit Platinchlorid eine in heissem Wasser ziemlich lösliche, gelbe, amorphe Verbindung, $C_8H_9N, HCl, PtCl_2$.

Formyldiphenyldiamin, $\left.\begin{array}{c} C'''H \\ (C_6H_5)_2 \\ H \end{array}\right\} N_2$ (Hofmann, Ann. de Chim. et de Phys. [3.] 54, 197). — Gleiche Volume Chloroform und Anilin werden so

lange auf 180° bis 190° erhitzt, bis sie zu einer festen krystallinischen Masse geworden sind, welche beim Waschen mit Wasser salzsaures Anilin abgiebt, dann salzsaures Formyldiphenyldiamin, was man daran erkennt, dass die ablaufende Flüssigkeit mit Kali kein flüssiges Anilin mehr, sondern eine krystallinische Verbindung abscheidet; das nicht Gelöste wird darauf mit warmem Wasser behandelt und die von einem Harz filtrirte Lösung mit Kali versetzt, endlich der Niederschlag mit Wasser gewaschen und aus schwachem Alkohol umkrystallisirt. Die Gleichung für die Bildung dieser Base ist:

$$4\,\mathrm{Є}_6H_7N + \mathrm{Є}HCl_3 = \underset{\text{Salzsaures Formyl-diphenyldiamin.}}{\mathrm{Є}_{13}H_{12}N_2,HCl} + \underset{\text{Salzsaures Anilin.}}{2\,(\mathrm{Є}_6H_7N,HCl)}.$$

Das Formyldiphenyldiamin bildet ein schwach gelbliches Krystallpulver, zuweilen kleine Schuppen, löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether und wird durch Wasser aus den heissen Lösungen als Oel gefällt, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt. In Säuren löst es sich leicht und bildet damit krystallisirende Salze, deren Lösung, vorzüglich rasch beim Erwärmen, sich zersetzt unter Bildung von Anilin und anderen Producten. — Die beständige salzsaure Verbindung besitzt die Formel $\mathrm{Є}_{13}H_{12}N_2,HCl$, die Platinverbindung die Formel $\mathrm{Є}_{13}H_{12}N_2,HCl,PtCl_2$.

Triamine(?). — Carbotriphenyltriamin, $\left.\begin{matrix}\overset{''''}{\mathrm{Є}}\\(\mathrm{Є}_6H_5)_3\\H_2\end{matrix}\right\}N_3$ (Hofmann, Ann. de Chim. et de Phys. [3.] 54, 214). — Doppelt Chlorkohlenstoff, $\mathrm{Є}Cl_4$, und Anilin wirken bei gewöhnlicher Temperatur nicht, bei 100° sehr langsam auf einander; lässt man 1 Vol. des Chlorürs und 3 Vol. Anilin etwa 30 Stunden bei 170° bis 180° mit einander in Berührung, so bildet sich eine schwärzliche, bald weiche, bald harte Masse, die aus mehreren Producten besteht. Wasser löst einen Theil und lässt ein Harz ungelöst. Die Lösung mit Kali destillirt liefert viel Anilin und es bleibt ein allmälig krystallisirender öliger Körper, der nach einigen Krystallisationen aus Weingeist weiss und rein ist, während eine rothe, leicht lösliche Substanz in der alkoholischen Lösung bleibt. Das in Wasser unlösliche Harz wird leicht von Salzsäure aufgenommen und giebt bei gleicher Behandlung mit Kali u. s. w. zuweilen noch viel der krystallisirten Verbindung. — Die Bildung des Carbotriphenyltriamins erfolgt nach der Gleichung:

$$6\,\mathrm{Є}_6H_7N + \mathrm{Є}Cl_4 = \underset{\text{Salzsaures Anilin.}}{3\,(\mathrm{Є}_6H_7N,HCl)} + \underset{\text{Salzsaures Carbotriphenyltriamin.}}{\mathrm{Є}_{19}H_{17}N_3,HCl}.$$

Es krystallisirt aus kochendem Weingeist in vierseitigen Tafeln, löst sich in Aether, schwierig in Weingeist, nicht in Wasser. — Die salzsaure Verbindung, $\mathrm{Є}_{19}H_{17}N_3,HCl$, bildet schöne Krystalle, die nicht sehr leicht in Wasser, dagegen ausserordentlich leicht in Salzsäure löslich sind. Die Platinverbindung, $\mathrm{Є}_{19}H_{17}N_3,HCl,PtCl_2$, ist gelb und ebenfalls leicht löslich in Salzsäure.

Hofmann giebt dem Carbotriphenyltriamin die Formel $\left.\begin{matrix}\mathrm{Є}N\\(\mathrm{Є}_6H_5)_3\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$ und nennt es Cyantriphenyldiamin; es soll sich dem Melanin eng anschliessen, dem es auch im Aeussern und seinen Eigenschaften ähn-

lich ist und welches Cyandiphenyldiamin, $\left.\begin{matrix} CN \\ (C_6H_5)_2 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_2$, sein würde. Es sind diese Formeln hier nicht gewählt, weil in ihnen kein zweiatomiges Radical vorkommt, welches das Zusammenhalten der beiden Molecüle $\left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$ bewirken könnte.

Anilide.

§. 407. Ueber diese aus dem Anilin und den Säurechlorüren, Säureanhydriden u. s. w. sich bildenden Verbindungen ist §. 397 zu vergleichen.

Anilide der einbasischen Säuren.

Cyananilid, $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ Cy \\ H \end{matrix}\right\} N$ (Cahours und Cloez, Ann. 90, 91). — Durch die Lösung des Anilins in kalt gehaltenem wasserfreiem Aether wird Chlorcyan geleitet und das Filtrat vom abgeschiedenen salzsauren Anilin im Wasserbade destillirt. Das Cyananilid bleibt als röthliche, dem Colophonium ähnliche Masse zurück, löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether und Wasser fällt aus diesen Lösungen eine zähe, allmälig krystallinisch werdende Substanz, welche Anilinharnstoff ist. In der Hitze wird das Cyananilid zersetzt. In weingeistiger Lösung mit salzsaurem Anilin erwärmt entsteht salzsaures Melanilin.

Cyanäthylanilid, $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \\ Cy \end{matrix}\right\} N$ (Cahours und Cloez l. c.). — Die mit Aethylanilin und Chlorcyan auf gleiche Weise erhaltene Verbindung ist eine bei 271° ohne Zersetzung siedende farblose Flüssigkeit. Mit Salzsäure bildet sie ein Salz, welches mit Platinchlorid eine in schönen orangerothen Prismen krystallisirende Verbindung eingeht.

Methylanilin und Amylanilin verhalten sich gegen Chlorcyan wie das Aethylanilin.

Chlorcyananilid, $\left.\begin{matrix} (C_6H_5)_2 \\ H_2 \\ \overset{\prime\prime\prime}{Cy_3} \\ Cl \end{matrix}\right\} N_2$ (Laurent, Journ. f. prakt. Chem. 54, 157). — Diese Verbindung entspricht dem Chlorcyanamid S. 405. Gepulvertes festes Chlorcyan wird nach und nach in Anilin getragen, welches in verdünntem heissem Weingeist gelöst ist, und der pulverförmige Niederschlag mit Wasser und Weingeist gewaschen. — Aus kochendem Weingeist, in welchem es wenig löslich ist, krystallisirt das Chlorcyananilid in glänzenden Schuppen, schmilzt beim Erhitzen und erstarrt beim Erkalten zu einer strahlig krystallinischen Masse und verliert in höherer Temperatur alles Chlor in Form von Salzsäure. Kochende Kalilauge löst das Chlorcyananilid allmälig und bei der Neutralisation mit Salpetersäure fällt ein weisser flockiger Niederschlag.

Phenylformamid, Formanilid, $\left.\begin{matrix} CHO \\ C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$ (Gerhardt, Journ. f. prakt. Chem. 38, 301). — Es bildet sich zugleich mit dem Oxanilid beim Erhitzen des oxalsauren Anilins und wird dem Rückstande mit kaltem Weingeiste

entzogen. Die Lösung wird einige Zeit gekocht, dann Wasser zugefügt und wieder gekocht und von der dabei ausgeschiedenen braunen Materie filtrirt. Das Filtrat liefert beim Verdunsten farblose Oeltropfen des Formanilids, welche allmälig Krystalle absetzen. — Dem Harnstoff ähnliche, lange Prismen, die in Wasser, Weingeist und Aether leicht löslich sind, im trocknen Zustande bei 46°, unter Wasser noch leichter schmelzen und dann Tage lang flüssig bleiben und schon im Wasserbade Dämpfe ausstossen. Das Formanilid wird beim Kochen mit verdünnten Säuren und Alkalien in Anilin und Ameisensäure zerlegt.

Phenylacetamid, Acetanilid, $\left.\begin{array}{r} C_2H_3O \\ C_6H_5 \\ H \end{array}\right\} N$ (Gerhardt, Ann. 87, 164). — Acetylchlorür oder Essigsäureanhydrid erhitzen sich beim Vermischen mit Anilin; die beim Erkalten krystallisirende Masse wird mit kaltem Wasser gewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisirt. — Farblose, glänzende Blätter, in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser, in Alkohol und Aether ziemlich löslich, bei 112° schmelzend und unzersetzt destillirend.

Phenylbutyramid, Butyranilid, $\left.\begin{array}{r} C_4H_7O \\ C_6H_5 \\ H \end{array}\right\} N$ (Gerhardt l. c.). — Es wird aus Butyrylchlorür oder Buttersäureanhydrid und Anilin erhalten. — Aus schwachem Alkohol krystallisirt es in schönen perlmutterglänzenden Blättern, löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, schmilzt bei 90° und geht bei der Destillation unzersetzt über.

Phenylvaleramid, Valeranilid, $\left.\begin{array}{r} C_5H_9O \\ C_6H_5 \\ H \end{array}\right\} N$ (Chiozza, Ann. 84, 109). — Valeriansäureanhydrid lässt man auf Anilin einwirken. — Sehr schöne glänzende Blätter, die bei 115° schmelzen, über 220° unverändert destilliren, wenig löslich in siedendem Wasser sind und darin zu einem Oele schmelzen, sich leicht in Alkohol und Aether lösen.

Phenylstearamid, Stearylanilid, $\left.\begin{array}{r} C_{18}H_{35}O \\ C_6H_5 \\ H \end{array}\right\}$ (Pebal, Ann. 91, 151). — Ueber Stearinsäure, die sich in einem auf 230° erwärmten Oelbade befindet, wird überschüssiges Anilin destillirt und der Rückstand mehrere Mal aus Weingeist umkrystallisirt. — Feine, weisse, sehr glänzende Nadeln, die bei 93°,6 schmelzen und beim Erkalten krystallinisch erstarren.

Chinasäureanilid, $\left.\begin{array}{r} C_6H_5 \\ C_7H_{11}O_5 \\ H \end{array}\right\} N + H_2O$ (Hesse, Ann. 110, 342). — Chinasäure wird mit überschüssigem Anilin auf 180° erhitzt, der beim Erkalten krystallinisch erstarrende Rückstand mit Aether gewaschen und aus einer Mischung von Weingeist und Aether umkrystallisirt. — Weisse, concentrisch gruppirte, seideglänzende Nadeln, die sich leicht in Wasser und Weingeist, wenig in Aether lösen, bei 90° das Krystallwasser verlieren, bei 174° schmelzen und sich über 240° zersetzen.

Anilide der zweibasischen Säuren.

§. 408.

Anilide der Schwefelsäure.

Sulfanilsäure, $\left.\begin{array}{r} \left.\begin{array}{r} H \\ C_6H_5 \\ SO_2'' \end{array}\right\} N \\ \left.H\right\} O \end{array}\right.$ (Gerhardt, Journ. f. prakt. Chem. 38, 348). — Sie entsteht sowohl beim Erhitzen des schwefelsauren Anilins als auch beim

Erhitzen der Anilide mit concentrirter Schwefelsäure. — Man rührt z. B. das Gemenge von Oxanilid und Formanilid, welches sich beim Erhitzen des oxalsauren Anilins bildet, mit Schwefelsäure zu einem dicken Brei an und erwärmt vorsichtig, so lange sich noch Kohlensäure und Kohlenoxyd entwickeln; das Product lässt man in einer Schale an feuchter Luft stehen, weicht die fest und krystallinisch gewordene Masse in kaltem Wasser auf und reinigt das darin Unlösliche durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser.

Die Sulfanilsäure krystallisirt in glänzenden, rhombischen Tafeln, löst sich wenig in kaltem, mehr in heissem Wasser und noch weniger in Alkohol, verkohlt beim Erhitzen ohne vorher zu schmelzen und entwickelt dabei schweflige Säure und ein Oel, das strahlig krystallinisch erstarrt und mit Wasser sich in schwefligsaures Anilin verwandelt. Chlorwasser färbt die Lösung der Sulfanilsäure roth, Bromwasser erzeugt eine milchige Trübung und nach einiger Zeit entsteht ein weisser perlmutterglänzender Niederschlag, Salpetersäure wirkt erst in der Wärme ein. Die Sulfanilsäure reagirt sehr sauer, zersetzt die kohlensauren Salze unter Aufbrausen und wird durch Mineralsäuren aus den Lösungen ihrer Salze in feinen Nadeln abgeschieden. — Sulfanilsaures Ammonium, $C_6H_6(NH_4)NSO_3$; starkglänzende, rechtwinklige Tafeln. — Sulfanilsaures Barium, $C_6H_6BaNSO_3$ (bei 160°), in Wasser lösliche Prismen. — Sulfanilsaures Silber, $C_6H_6AgNSO_3$ (bei 120°), glänzende Schuppen.

Wird durch die heiss gesättigte und so weit abgekühlte wässrige Lösung der Sulfanilsäure, dass die Säure anfängt sich wieder auszuscheiden, ein rascher Strom salpetriger Säure geleitet, oder salpetrige Säure in Alkohol geleitet, in welchem gepulverte Sulfanilsäure vertheilt ist, so bilden sich Krystallnadeln von Azosulfanil (Azosulfanilsäure), $C_6H_4N_2SO_3$, nach der Gleichung:

$$C_6H_7NSO_3 + NHO_2 = C_6H_4N_2SO_3 + 2H_2O.$$

Die Krystalle werden mit kaltem Wasser gewaschen und scheiden sich beim raschen Abkühlen einer 60° warmen wässrigen Lösung wieder ab. Sie sind wenig in kaltem Wasser, kaum in Alkohol und Aether löslich, verpuffen beim Zerreiben oder beim Erhitzen auf 80° und bilden keine Salze, (welches die rationelle Formel $\left.\begin{matrix} N \\ C_6''H_4 \\ S''O_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} N \\ O \end{matrix}$ andeutet, die die Abwesenheit alles typischen Wasserstoffs zeigt).

Beim Erhitzen des Azosulfanils in wässriger Lösung über 60° entweicht der Stickstoff in Gasform und die saure Lösung enthält

Oxysulfophenylsäure, $C_6H_6SO_4$:

$$\left.\begin{matrix} N \\ C_6''H_4 \end{matrix}\right\} N \atop \left.S''O_2\right\} O \; + H_2O = \left.\begin{matrix} H \\ C_6''H_4 \\ S''O_2 \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O \\ \\ O \end{matrix} + 2N.$$

Das Silbersalz, $C_6H_5AgSO_4$, dieser Säure krystallisirt nach dem Verdunsten der mit kohlensaurem Silber neutralisirten Flüssigkeit im Vacuum in kleinen Nadeln. Alle ihre Salze sind leicht löslich, meist krystallinisch und ihre wässrigen Lösungen färben sich beim Abdampfen an der Luft (Schmitt, Ann. 112, 118).

Disulfanilsäure, $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ S''O_2 \\ S''O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} N \\ \\ O_2 \end{matrix}$. (Buckton und Hofmann, Ann. 100, 163). — Sulfanilsäure wird so lange mit rauchender Schwefelsäure auf 160° bis 170° erhitzt, bis eine Probe beim Erkalten oder Benetzen mit Wasser nicht mehr erstarrt (etwa 7 Stunden), dann in Wasser gelöst, von einer schwarzen unlöslichen Substanz getrennt, mit kohlensaurem Blei gesättigt und das Bleisalz mit

Schwefelwasserstoff zerlegt. — Die Disulfanilsäure krystallisirt nur schwierig, löst sich nicht in Alkohol, der sie aus concentrirter Lösung als körnigen Niederschlag fällt. — Disulfanilsaures Barium, $C_6H_5Ba_2NS_2O_6$ (bei 190°). In Wasser leicht lösliche, mikroskopische Krystalle, die in Alkohol und Aether unlöslich sind, auf dem Platinblech erhitzt sich schwärzen ohne sich zu entzünden und bei Zersetzung mit concentrirter Salpetersäure eine gelbe Flüssigkeit liefern, die beim Abdampfen gelbe Krystalle absetzt. — Disulfanilsaures Silber, $C_6H_5Ag_2NS_2O_6$ (bei 120°). Kleine Platten, die sich bei freiwilligem Verdunsten der wässrigen Lösung absetzen, und beim Kochen mit Wasser schwärzen.

Anilide der Kohlensäure und des Schwefelkohlenstoffs.

Phenylcarbaminsäure, vergl. Anthranilsäure.

Phenylcarbimid, vergl. Cyansäure-Phenyläther.

Phenylcarbamid (Phenylharnstoff, Carbanilamid), $\left.\begin{matrix} C''O \\ C_6H_5 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_2$ (Hofmann, Ann. 57, 265; 70, 129). — Cyansäuredampf lässt man langsam zu kalt gehaltenem Anilin treten; wird die Masse zu warm, so bildet sich ein in Wasser unlösliches Product. — Lösungen von schwefelsaurem Anilin und cyansaurem Kalium werden vermischt und die nach einigen Stunden gebildete Krystallmasse durch Waschen mit kaltem Wasser von schwefelsaurem Kalium befreit. — Feuchtes Chlorcyan — aus Cyanquecksilber mit feuchtem Chlor oder Blausäure mit Chlor bereitet — in Anilin geleitet, bildet neben salzsaurem Anilin und geringen Mengen Melanilin auch Anilinharnstoff. — Cyansäure-Phenyläther verwandelt sich mit Ammoniak in Phenylcarbamid (Hofmann, Ann. 74, 14). — Man reinigt das Phenylcarbamid durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle. — Nadelförmige Krystalle, die sich kaum in kaltem Wasser, leicht in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether lösen und beim Kochen mit weniger Wasser, als zur Lösung erforderlich ist, schmelzen. — Verdünnte Säuren und Alkalien lassen den Phenylharnstoff beim Sieden unverändert, sehr concentrirte Kalilauge oder Kalihydrat entwickeln in höherer Temperatur Ammoniak, während kohlensaures Kalium zurückbleibt, concentrirte Schwefelsäure löst ihn und bei gelindem Erwärmen tritt Zerlegung in Kohlensäure, schwefelsaures Ammonium und Sulfanilsäure ein. — Das Phenylcarbamid schmilzt in höherer Temperatur, entwickelt einige Grade über seinen Schmelzpunkt erhitzt stürmisch Ammoniak und der Retorteninhalt erstarrt dabei zu einem krystallinischen Gemenge von Biphenylcarbamid und Cyanursäure. — Mit Säuren geht das Phenylcarbamid keine Verbindungen ein.

Ein Nitrophenylcarbamid, $\left.\begin{matrix} C''O \\ C_6H_4(NO_2) \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_2$ (Hofmann l. c.), bildet sich bei Einwirkung des feuchten Chlorcyans auf Nitranilin und krystallisirt aus siedendem Wasser in langen gelben Nadeln.

Phenyl-Aethylcarbamid (Phenyl-Aethylharnstoff),

$$\left.\begin{matrix} C''O \\ (C_6H_5)(C_2H_5) \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$$

(Wurtz, Ann. 80, 349). — Anilin löst sich unter Wärmeentwickelung in Cyansäure-Aethyläther und beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einer krystallinischen Masse von Phenyl-Aethylcarbamid.

Biphenylcarbamid (Biphenylharnstoff, Carbanilid),

$$\left.\begin{matrix} C''O \\ (C_6H_5)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$$

(Hofmann, Ann. 57, 267; 70, 138). — Anilin erstarrt beim Zusammentreffen mit Carbonylchlorür unter Wärmeentwickelung zu einem krystallinischen Gemenge von salzsaurem Anilin und Biphenylcarbamid, welches an siedendes Wasser das Anilinsalz abgiebt. — Es bildet sich ferner beim Erhitzen des Phenylcarbamids (siehe oben), beim Zusammenbringen des Cyansäure-Phenyläthers mit Wasser oder Anilin (Hofmann, Ann. 74, 14) und beim Erwärmen der alkoholischen Lösung des Biphenylsulfocarbamids mit Quecksilberoxyd oder weingeistigem Kali. — Das Biphenylcarbamid krystallisirt aus siedendem Alkohol in seideglänzenden, geruchlosen Nadeln, löst sich kaum in Wasser, reichlich in Alkohol und Aether, schmilzt bei 205°, destillirt ohne Veränderung und riecht beim Erwärmen wie Benzoesäure. — Im feuchten Zustande rasch erhitzt entwickelt es Kohlensäure und Anilin, in beide Verbindungen wird es auch beim Schmelzen mit Kalihydrat zerlegt und concentrirte Schwefelsäure entwickelt Kohlensäure unter Bildung von Sulfanilsäure.

Das Biphenylcarbamid zerlegt sich bei der Destillation mit Phosphorsäureanhydrid, Zinkchlorür oder trockner Salzsäure in Anilin und Cyansäure-Phenyläther:

$$\underset{\text{Biphenyl-carbamid.}}{C_{13}H_{12}N_2O} = \underset{\text{Anilin.}}{C_6H_7N} + \underset{\text{Cyansäure-Phenyläther.}}{C_7H_5NO}.$$

(Hofmann, Ann. de Chim. et de Phys. [3.] 54, 200).

Phenylsulfocarbamid, $\left.\begin{matrix} C''S \\ C_6H_5 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_2$ (Hofmann, Ann. de Chim. et de Phys. [3.] 54, 204). — Weingeistiges Ammoniak wird gelinde mit Sulfocyansäure-Phenyläther erwärmt und der krystallinische Niederschlag aus heissem Wasser umkrystallisirt. — Schöne Nadeln, welche mit Salzsäure und Schwefelsäure keine bestimmt charakterisirte Verbindungen bilden, dagegen sehr leicht mit Platinchlorid eine von der Zusammensetzung $C_7H_8N_2S, HCl, PtCl_2$. Beim Kochen mit einer Höllensteinlösung wird es in Phenylcarbamid verwandelt.

Biphenylsulfocarbamid, (Sulfocarbanilid), $\left.\begin{matrix} C''S \\ (C_6H_5)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$ (Hofmann, Ann. 57, 267; 70, 142). — Bei der Destillation des sulfocyansauren Anilins gehen Schwefelammonium, Schwefelkohlenstoff und diese Verbindung über. Oder man destillirt ein Gemenge von sulfocyansaurem Kalium, Anilin und Schwefelsäure (Gerhardt und Laurent, Ann. 68, 39). — Leichter erhält man dieselbe durch ein- oder zweitägiges Kochen einer alkoholischen Anilinlösung mit Schwefelkohlenstoff, bis sich kein Schwefelwasserstoff mehr entwickelt; die abgeschiedenen Krystalle werden aus Weingeist umkrystallisirt:

$$2\underset{\text{Anilin.}}{C_6H_7N} + CS_2 = \underset{\text{Biphenylsulfo-carbamid.}}{C_{13}H_{12}N_2S} + H_2S.$$

Sulfocyansäure-Phenyläther bildet diese Verbindung beim Kochen mit weingeistigem Kali oder beim Erwärmen mit Anilin (Hofmann, Ann. de Chim. et de Phys. [3.] 54, 200).

Irisirende Blättchen, wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich, sehr bitter schmeckend und eigenthümlich, besonders beim Erwärmen riechend; sie schmelzen bei 140° und destilliren ohne Zersetzung. — Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure entwickelt das Biphenylsulfocarbamid Kohlensäure und schweflige Säure und der Rückstand erstarrt zu einer Krystallmasse von Sulfanilsäure. Schmelzendes Kalihydrat entwickelt Anilin und es bleibt ein Rückstand von Schwefelkalium und kohlensaurem Kalium; eine alkoholische Kalilösung oder Quecksilberoxyd bewirken dagegen die Umwandlung in Biphenylcarbamid.

Bei der Destillation des Biphenylsulfocarbamids mit Phosphorsäureanhydrid geht Sulfocyansäure-Phenyläther über (Hofmann, Ann. de Chim. et de Phys. [3.] 54, 200).

Eine Verbindung $\left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime}{C}S \\ (C_2H_5)_2 \\ (C_2H_5)(C_6H_5) \end{matrix}\right\}NP$, d. h. ein Sulfocarbamid, in dem die Hälfte des Stickstoffs durch Phosphor, 3 At. H durch Aethyl und 1 At. H durch Phenyl ersetzt ist, bildet sich unter starker Wärmeentwickelung beim Zusammenbringen von Triäthylphosphin und Sulfocyansäure-Phenyläther, welche man am besten in grossen Mengen Aether löst:

$$C_7H_5NS + (C_2H_5)_3P = C_{13}H_{20}NPS.$$

Sie scheidet sich oft ölförmig ab und bleibt dann lange flüssig, oder in Krystallen, die aus heissem Aether umkrystallisirt werden, bildet lange gelbe Nadeln, löst sich nicht in Wasser, wenig in kaltem Aether, leicht in Weingeist. Sie zersetzt sich von selbst beim Aufbewahren, schmilzt bei 57°,5 und zersetzt sich stark bei 100° unter Entwickelung eines eigenthümlich riechenden Körpers; auch die ätherische Lösung zerlegt sich beim Abdampfen und bei allen diesen Zersetzungen tritt Triäthylphosphinsulfid auf. Beim Auflösen der Verbindung in Salpetersäure scheidet sich sogleich Sulfocyansäure-Phenyläther ab, während Triäthylphosphin oxydirt wird. — Mit Säuren entstehen krystallisirende Salze, die sich leicht zersetzen: Kocht man ihre wässrige Lösung, so trübt sich dieselbe unter Abscheidung von Sulfocyansäure-Phenyläther, kocht man die verdünnte mit Ammoniak vermischte Lösung der Salze, so scheiden sich sogleich Krystalle von Phenylsulfocarbamid ab, während Triäthylphosphin frei wird:

$$\left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime}{C}S \\ (C_2H_5)_3 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\}NP + NH_3 = (C_2H_5)_3P + \left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime}{C}S \\ C_6H_5 \\ H_3 \end{matrix}\right\}N_2.$$

Das Chlorid, $C_{13}H_{20}NPS, HCl$, besteht aus langen gelben Nadeln und die Lösung giebt mit Platinchlorid einen krystallinischen Niederschlag, $C_{13}H_{20}NPS, HCl, PtCl_2$. Jodmethyl zur ätherischen Lösung der Verbindung $C_{13}H_{20}NPS$ gegossen scheidet ein schweres, bald krystallinisch werdendes Oel ab, das aus kochendem Wasser in goldgelben Nadeln anschiesst, $\left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime}{C}S \\ (C_2H_5)_3 \\ C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\right\}NPJ$, und dessen Chlorid mit Platinchlorid ein nadelförmiges, schwer lösliches Platinsalz, $C_{14}H_{23}NPSCl, PtCl_2$, liefert. Mit Silberoxyd entsteht eine stark alkalische Flüssigkeit, welche das Oxydhydrat $\left.\begin{matrix} (CH_3)(\overset{\prime\prime}{C}S)(C_2H_5)_3(C_6H_5)NP \\ H \end{matrix}\right\}O$ enthält; erhitzt man die Lösung zum Sieden, so tritt sogleich der Geruch nach Sulfocyansäure-Phenyläther auf und wenn dieses durch Kochen ausgetrieben ist, so giebt die Lösung mit Salzsäure und Platinchlorid orangerothe Oktaeder des Platinsalzes von Methytriäthylphosphenium, $(CH_3)(C_2H_5)_3PCl, PtCl_2$. (Hofmann, 1861, Ann. Supplementbd. 1, 36.)

Anilide der Oxalsäure.

Phenyloxamid (Oxanilamid), $\left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime}{C_2}O_2 \\ C_6H_5 \\ H_3 \end{matrix}\right\}N_2$ (Hofmann, Ann. 73, 180). — Es bildet sich beim Abdampfen einer Lösung des Cyananilins in Salzsäure (§. 400). — Die beim Abdampfen der Lösung im Wasserbade bleibende Masse tritt an kaltes Wasser Salmiak und salzsaures Anilin, der Rückstand an siedendes Wasser Phenyloxamid und Oxamid ab, während Oxanilid darin ungelöst bleibt.

Die Lösung des Phenyloxamids und Oxamids wird wieder im Wasserbade verdunstet und das Zurückbleibende mit starkem Alkohol ausgekocht, welcher Phenyloxamid aufnimmt und es beim Erkalten oder nach dem Verdunsten in Krystallen absetzt. — Schneeweisse, seideglänzende, haarartige Flocken, auch in siedendem Wasser und in Aether löslich, beim Erhitzen ohne Zersetzung sublimirend. — Concentrirte Kalilauge zerlegt es allmälig in Ammoniak, Anilin und Oxalsäure; concentrirte Schwefelsäure entwickelt Kohlenoxyd und Kohlensäure, während schwefelsaures Ammonium und Sulfanilsäure im Rückstande bleiben.

Biphenyloxamid (Oxanilid), $\left.\begin{matrix} C_2''O_2 \\ (C_6H_5)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$ (Gerhardt, Journ. f. prakt. Chem. 38, 298). — Es entsteht zugleich mit voriger Verbindung aus dem Cyananilin und beim Erhitzen des oxalsauren Anilins und der Oxanilsäure. Das oxalsaure Anilin wird im Sandbade auf 160° bis 180° erhitzt, wobei Wasser, Anilin und Kohlensäure entweichen und ein flüssiger, beim Erkalten krystallinischer Rückstand von Formanilid und Biphenyloxamid bleibt; Alkohol löst das Formanilid und lässt das Biphenyloxamid ungelöst. — Schöne, glänzende Schuppen, die sich nicht in Wasser und Aether, wenig in kochendem absolutem Alkohol lösen und daraus grösstentheils beim Erkalten wieder niederfallen, bei etwa 245° schmelzen und bei 320° grösstentheils unverändert überdestilliren, aber schon bei niedrigerer Temperatur sublimiren. Von verdünnten Säuren und Alkalien wird es in der Siedhitze nicht verändert, schmelzendes Kalihydrat entwickelt Anilin und es bleibt oxalsaures Kalium, concentrirte Schwefelsäure entwickelt beim Erwärmen Kohlensäure und Kohlenoxyd unter Bildung von Sulfanilsäure. — Brom wirkt heftig unter Entwickelung von Bromwasserstoff ein; das Product liefert beim Abdampfen seiner ätherischen Lösung Krystalle. — Bei der Destillation mit Phosphorsäureanhydrid entsteht Cyansäure-Phenyläther.

Oxanilsäure, $\left.\begin{matrix} H \\ C_6H_5 \\ C_2O_2 \end{matrix}\right\} N \; \left.\begin{matrix} \\ H \end{matrix}\right\} O$ (Gerhardt und Laurent, Ann. 68, 18). — Anilin wird mit einem grossen Ueberschuss Oxalsäure 8 bis 10 Minuten stark erhitzt, die Masse mit Wasser ausgekocht und vom ungelösten Oxanilid abfiltrirt; das Filtrat setzt braune Krystalle von oxanilsaurem Anilin ab, die beim Kochen mit Barytwasser oxanilsaures Barium liefern, das mit kaltem Wasser gewaschen und mit der genau hinreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure zerlegt wird. — Schuppen, die sich wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser und in Alkohol lösen, beim Erhitzen Wasser, Kohlenoxyd und Kohlensäure entwickeln und reines Oxanilid hinterlassen; von concentrirter Kalilauge und heisser verdünnter Salzsäure wird die Oxanilsäure in Anilin und Oxalsäure zerlegt. — Die Oxanilsäure reagirt stark sauer. Das Bariumsalz, $C_8H_6BaNO_3$, wird auf Zusatz von Chlorbarium zum Ammoniumsalz gefällt und krystallisirt aus kochendem Wasser in schillernden Schüppchen. Das Calciumsalz, $C_8H_6CaNO_3$, krystallisirt aus kochendem Wasser in strahlig gruppirten Nadeln. Das Silbersalz, $C_8H_6AgNO_3$, ist in kaltem Wasser kaum, in heissem Wasser leicht löslich und krystallisirt aus letzterem in Tafeln.

Oxaluranilid, $C_9H_9N_3O_3$ (Gerhardt und Laurent, Ann. 68, 23). Parabansäure (§. 187) wird mit Anilin erhitzt und die gebildete krystallinische Masse mit Alkohol ausgekocht, welcher das Oxaluranilid ungelöst lässt. Anilin bringt in einer kochenden Lösung der Parabansäure nach einigen Secunden einen aus krystallinischen Flocken bestehenden Niederschlag hervor, der ebenfalls Oxaluranilid ist. — Eine mit Blausäure vermischte Alloxanlösung giebt mit Anilin sogleich einen Niederschlag von Oxaluranilid (Strecker, Ann. 113, 52). — Es ist ein weisses, perlmutterglänzendes, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Pulver, löst sich nicht in kochendem Wasser, kaum in kochendem Weingeist, schmilzt beim Erwärmen und zersetzt sich in noch höherer Temperatur. Kalihydrat entwickelt bei gelindem Erwärmen Anilin und Ammoniak.

Die rationellen Formeln für Parabansäure, Oxalursäure, Oxaluramid, und Oxaluranilid sind vielleicht:

$$\left.\begin{array}{r}H_3\\H_3\end{array}\right\}\begin{array}{l}N\\N\end{array}, \quad \left.\begin{array}{r}C''O\\C_2''O_2\\H_2\end{array}\right\}\begin{array}{l}N\\N\end{array}; \quad \left.\begin{array}{r}H_3\\H_3\\H_2\end{array}\right\}\begin{array}{l}N,\\N,\\O\end{array} \quad \left.\begin{array}{r}H_2\\C''O\\H\\C_2''O_2\\H\end{array}\right\}\begin{array}{l}N\\N;\\O\end{array} \quad \left.\begin{array}{r}H_3\\H_3\\H_3\end{array}\right\}\begin{array}{l}N\\N,\\N\end{array} \quad \left.\begin{array}{r}H_2\\C''O\\H\\C_2''O_2\\H_2\end{array}\right\}\begin{array}{l}N\\N,\\N\end{array} \quad \left.\begin{array}{r}H_2\\C''O\\C_6H_5\\C_2''O_2\\H_2\end{array}\right\}\begin{array}{l}N\\N.\\N\end{array}$$

Typus.	Parabansäure.	Typus.	Oxalursäure.	Typus.	Oxaluramid.	Oxaluranilid.

Oxalnitrophenylendiamid, $\left.\begin{array}{r}C_6H_3(NO_2)\\C_2O_2\\H_2\end{array}\right\}N_2$ (Gottlieb, Ann. 85, 38). — Der beim Eindampfen einer Lösung von Nitrophenylendiamin (S. 741) in wässriger Oxalsäure bleibende Rückstand wird längere Zeit auf 100⁰ erhitzt und aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Es scheiden sich kleine, blassgelbe, körnige Krystalle ab, welche bei 100⁰ unter Wasserverlust in das Oxalnitrophenylendiamid übergehen. Mit Ammoniak übergossen werden sie sogleich in ein gelbes, schwerlösliches Ammoniumsalz verwandelt, welches in heisser wässriger Lösung mit Chlorbarium einen orangefarbenen krystallinischen Niederschlag giebt; dieser ist, bei 160⁰ getrocknet,

$$\left.\begin{array}{r}H_3\\C_6H_3''(NO_2)\end{array}\right\}N_2 \quad \left.\begin{array}{r}C_2''O_2\\Ba\end{array}\right\}O \quad \text{zusammengesetzt.}$$

Oxalnitrophenylendiaminsaures Barium.

Oxamelanil, $C_{15}H_{11}N_3O_2$ $\left(\left.\begin{array}{r}C_2''O_2\\C_{13}H_{11}N_2\end{array}\right\}N?\right)$ (Hofmann, Ann. 74, 1). — Die Lösung des Dicyanomelanins in Salzsäure trübt sich nach einigen Augenblicken und setzt blassgelbes, undeutlich krystallinisches Oxamelanil ab, das mit Wasser gewaschen und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt wird, woraus es beim Erkalten in Krystallrinden (häufig auch als Harz) wiedergewonnen wird. — Es ist in Wasser kaum, in kochendem Weingeist schwierig löslich, schmilzt beim Erwärmen und entwickelt Kohlenoxyd und Cyansäure-Phenyläther, während ein harziger Rückstand bleibt. Weingeistiges Ammoniak oder Kali veranlassen die Aufnahme von $2H_2O$ und zersetzen das Oxamelanil in Oxalsäure und Melanilin. Gleiches geschieht beim Kochen mit weingeistiger Salzsäure. Die ammoniakalische Lösung giebt auf Zusatz von Ammoniak und Silberlösung einen lichtgelben, amorphen Niederschlag.

Anilide der Bernsteinsäure.

Biphenylsuccinamid, Succinanilid, $\left.\begin{array}{r}C_6H_5\\C_4H_4O_2\\H_2\end{array}\right\}N_2$ (Laurent und Gerhardt, Ann. 68, 27). — Gepulverte Bernsteinsäure wird mit Anilin 8 bis 10 Minuten in einem Kolben erhitzt, die geschmolzene Masse, welche nach dem Erkalten zu in Kugeln gruppirten Nadeln erstarrt, durch Behandeln mit grossen Mengen siedenden Wassers vom Succinanil befreit und das darin unlösliche Succinanilid aus heissem Weingeist umkrystallisirt. Es bildet sich auch aus Succinylchlorür und Anilin. — Kleine Nadeln, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, gegen 220⁰ schmelzend.

Succinanil, $\left.\begin{array}{r}C_6H_5\\C_4H_4''O_2\end{array}\right\}N$ (vergl. Succinanilid). — Das aus dem Wasser sich absetzende Succinanil wird aus Alkohol umkrystallisirt. — Ziemlich lange,

verwirrte Nadeln, die bei 155° schmelzen, beim Erkalten krystallinisch erstarren und in höherer Temperatur ohne Veränderung zu sublimiren scheinen, sich nicht in kaltem Wasser, mehr in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösen; beim Kochen mit Ammoniak und etwas Weingeist entsteht

Succinanilsäure, $\left.\begin{matrix} H \\ C_6H_5 \\ C_4H_4O_2 \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} N \\ O \end{matrix}$. — Nach Entfernung des Weingeistes durch fortgesetztes Kochen wird mit Salpetersäure neutralisirt, worauf sich beim Erkalten die Succinanilsäure abscheidet. — Lange Blättchen, die bei 157° schmelzen und beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarren, in höherer Temperatur in Wasser und Succinanil zerfallen, sich in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht lösen. — Das Ammoniumsalz krystallisirt verworren, fällt Chlorcalciumlösung nicht, nur die concentrirte Chlorbariumlösung und aus Silberlösung einen weissen Niederschlag, $C_{10}H_{10}AgNO_3$.

Anilide der Korksäure.

Biphenylsuberamid, Suberanilid, $\left.\begin{matrix} (C_6H_5)_2 \\ C_8H_{12}O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$ (Laurent und Gerhardt, Ann. 68, 30). — Etwa gleiche Volume Anilin und geschmolzener Korksäure werden zehn Minuten bis fast zum Sieden erhitzt, dann mit dem gleichen Volum Weingeist vermischt; es entsteht eine Lösung, die nach einigen Secunden erstarrt, worauf das Ganze in kochendem Alkohol aufgelöst wird, es krystallisirt Suberanilid heraus, von welchem durch Wasser noch mehr gefällt wird, während Suberanilsäure in Lösung bleibt. — Schüppchen, die unter dem Mikroskop rechtwinklige Tafeln erkennen lassen, bei 183° schmelzen und beim Erkalten krystallinisch erstarren, sich nicht in Wasser, wenig in kaltem Alkohol, leicht in heissem Alkohol und Aether lösen. — Das Suberanilid giebt bei der Destillation ein Oel, das beim Erkalten erstarrt und aus der Lösung in kochendem Weingeist Schüppchen absetzt, die unter dem Mikroskop dem Suberanilid nicht gleichen.

Suberanilsäure, $\left.\begin{matrix} H \\ C_6H_5 \\ C_8H_{12}O_2 \end{matrix}\right\} N \quad \left.\begin{matrix} \\ H \end{matrix}\right\} O$. — Die vom Suberanilid abfiltrirte alkoholische Lösung liefert beim Verdunsten ein bräunliches, beim Erkalten fest werdendes Oel, das nach dem Lösen in Ammoniak auf Zusatz von Salzsäure farblose Suberanilsäure fallen lässt. — Die Krystalle erscheinen unter dem Mikroskop als unregelmässige, gezähnte Blättchen, die bei 128° schmelzen, beim Erkalten wieder krystallinisch erstarren, bei trockner Destillation Anilin und ein weisses Pulver, wahrscheinlich Suberanil liefern, welches sich aus heissem Alkohol oder Aether krystallinisch absetzt. Die Suberanilsäure löst sich nicht in kaltem, wenig in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. — Suberanilsaures Ammonium besteht aus kleinen, in Wasser leicht löslichen Körnern; seine Lösung giebt mit Chlorcalcium, Chlorbarium, Blei- und Silbersalzen weisse Niederschläge; das Silbersalz ist $C_{14}H_{18}AgNO_3$ zusammengesetzt und färbt sich am Lichte.

Biphenylroccellamid, Roccellanilid, $\left.\begin{matrix} (C_6H_5)_2 \\ C_{17}H_{30}O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$ (Hesse, Ann. 117, 342). — Roccellsäure wird mit überschüssigem Anilin auf 180° bis 200° erhitzt, der pechartige Rückstand mit Alkohol übergossen einige Tage stehen gelassen und die krystallinisch gewordene Masse zwischen Papier abgepresst. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist unter Zusatz von Thierkohle erhält man das Anilid rein. — Schöne farblose Blättchen, die sich nicht in Wasser, leicht in kochendem Alkohol und Aether lösen, bei 56° schmelzen, bei 52° theil-

weise wieder krystallinisch erstarren und in höherer Temperatur ein farbloses Oel ohne kohligen Rückstand liefern.

Anilide der Aepfelsäure.

Malanilid, $\left.\begin{matrix}C_4H_4\Theta_3\\(C_6H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$ (Arppe, Ann. 96, 107). — Ein Gemenge von Anilin und Aepfelsäure wird einige Stunden im gelinden Sieden erhalten und der nach dem Erkalten erstarrende braune Rückstand mit Wasser gekocht, welches Malanil löst und Malanilid ungelöst lässt; dieses wird durch Umkrystallisiren aus Weingeist mit Thierkohle gereinigt. — Farblose, schwach glänzende Krystallflittern, bei 175° schmelzend und in höherer Temperatur sich grösstentheils unzersetzt verflüchtigend; sie sind in Salzsäure, Ammoniak, verdünnter Kalilauge und Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether ziemlich schwer löslich. — Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge scheidet sich ein schmieriger Körper an der Oberfläche aus, der sich auf Zusatz von Wasser in ein weisses Pulver verwandelt und aus Alkohol in kleinen Nadeln krystallisirt; nach einer Analyse hält Arppe das Product für Tartanilid.

Malanil, $\left.\begin{matrix}C_4H_4\Theta_3\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N$ (vergl. Malanilid). — Es fällt beim Verdunsten der wässrigen Lösung als körnige Masse und wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. — Feine zusammengruppirte Nadeln oder dünne rechtwinklige Täfelchen, die in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind, bei etwa 170° schmelzen und zwischen zwei Uhrgläsern erhitzt ein mehliges Sublimat liefern. — Concentrirte Salpetersäure löst das Malanil mit rother Farbe und Wasser fällt einen weissen, undeutlich krystallisirenden Körper zugleich mit einer harzigen Substanz, die durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Weingeist schwierig vollkommen zu trennen sind; beim Kochen mit einer Sodalösung wird aus den Krystallen kein Nitranilin abgeschieden.

Malanilsäure, $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\C_6H_5\\C_4H_4\Theta_3\end{matrix}\right\}N\\\left.\begin{matrix}H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}\right.$. — Malanil wird mit Ammoniak gekocht, das sich abscheidende schwerlösliche malanilsaure Ammonium mit Barytwasser zerlegt und das Bariumsalz mit Schwefelsäure zersetzt. Wird die letztere nicht im Ueberschuss zugesetzt, so liefert das Filtrat beim Erkalten Krystalle der Malanilsäure, ist dagegen freie Schwefelsäure zugegen, so wird wieder Malanil gebildet. Die Malanilsäure krystallisirt in schwach glänzenden Krystallkörnern, löst sich wenig in Aether, leicht in Wasser und Alkohol und schmilzt bei ungefähr 145°. — Malanilsaures Barium krystallisirt in kugelförmigen Krystallaggregaten. — Malanilsaures Silber, $C_{10}H_{11}AgN\Theta_4$, ist ein weisser Niederschlag, der aus heissem Wasser in glänzenden Krystallflittern anschiesst.

Anilide der Weinsäure.

Tartanilid, $\left.\begin{matrix}C_4H_4\Theta_4\\(C_6H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$ (Arppe, Ann. 93, 352). — Weinsaures Anilin wird auf 150° erhitzt, das Product mit Wasser ausgekocht, welches Tartanil löst, und das darin Unlösliche mit starkem Weingeist erhitzt, worin es sich auflöst und beim Erkalten in feinen Nadeln herauskrystallisirt. Diese sind das Tartanilid. — Farblose Nadeln, die nicht in Wasser, schwierig in Aether und kochendem Weingeist löslich sind, bis 250° ohne sichtbare Zersetzung erhitzt werden können und sich beim Schmelzen zersetzen aber noch etwas unter dem Schmelzpunkte ein Sublimat von glänzenden Blättern liefern. — Wird das Tartanilid in stark abgekühlte concentrirte Salpetersäure eingetragen, so löst es sich und Wasser fällt ein gelbliches krystallinisches Pulver, das nicht in Wasser, sehr

schwierig in Alkohol löslich ist; Sodalösung löst in der Siedhitze einen Theil, setzt aber keine Krystalle (von βNitranilin) ab, das Meiste bleibt ungelöst.

Traubensäure verhält sich wie die Weinsäure gegen Anilin.

Tartanil, $\left.\begin{matrix} C_4H_4O_4 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} N$ (vergl. Tartanilid). — Es ist in Aether schwierig, in Alkohol und Wasser leicht löslich und scheidet sich bei langsamer Abkühlung aus den concentrirten Lösungen in perlmutterglänzenden Blättchen, bei raschem Abkühlen als feinkörniges Pulver ab. Ueber 200° liefert es ein feines, wolliges Sublimat, bei 230° tritt Schmelzung und Zersetzung ein.

Tartanilsäure, $\left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ C_6H_5 \\ C_4H_4O_4 \end{matrix}\right\} N \\ \left.\begin{matrix} \\ H \end{matrix}\right\} O \end{matrix}\right.$. — Tartanil wird etwa eine Viertelstunde mit Ammoniak gekocht und nach Verdunsten des Ammoniaks überschüssiges Barytwasser hinzugefügt, welches tartanilsaures Barium fällt; das Bariumsalz wird mit Schwefelsäure zerlegt und die Tartanilsäure durch Umkrystallisiren mit Thierkohle gereinigt. — Stark glänzende, farblose Blättchen, leicht in Alkohol und Wasser, weniger in Aether löslich und bei 180° unter theilweiser Zersetzung schmelzend. — Tartanilsaures Barium, $C_{10}H_{10}BaNO_5$, krystallisirt beim Verdunsten der heissen wässrigen Lösung in glänzenden Krystallflittern. — Tartanilsaures Silber, $C_{10}H_{10}AgNO_5$, ist ein weisses, etwas lösliches Pulver.

Anilide der Pyroweinsäure.

Pyrotartanil, $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_5H_6O_2 \end{matrix}\right\} N$ (Arppe, Ann. 90, 138). — Gleiche Molecüle Anilin und krystallisirte Brenzweinsäure erhitzt man 10 Minuten einige Grade über 100°, kocht das krystallisirte Product mit Wasser und Thierkohle und filtrirt; es scheidet sich beim Erkalten das Pyrotartanil ab. — Kleine, weisse, krystallinische Körner, ohne Geruch und Geschmack, bei 98° schmelzend, in heissem Wasser wie ein Oel fliessend und beim Erkalten krystallinisch erstarrend; bei 140° sublimiren sie ziemlich rasch, bei etwa 300° destilliren sie unter theilweiser Zersetzung. Das Pyrotartanil löst sich schwer in kochendem Wasser, leicht in Weingeist und Aether und den gewöhnlichen Säuren.

Concentrirte Salpetersäure löst das Pyrotartanil mit rother Farbe und aus der gelb gewordenen Flüssigkeit fällt Wasser ein allmälig erstarrendes Oel, das in kochendem Alkohol gelöst und mit Thierkohle entfärbt, lange kugelförmig gruppirte Nadeln des Pyrotartonitranil, $\left.\begin{matrix} C_6H_4(NO_2) \\ C_5H_6O_2 \end{matrix}\right\} N$, liefert. Die Krystalle schmelzen bei 155°, erstarren bei 153°, sind bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimirbar, lösen sich in Alkohol und Aether, nicht in Wasser.

Pyrotartanilsäure, $\left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ C_6H_5 \\ C_5H_6O_2 \end{matrix}\right\} N \\ \left.\begin{matrix} \\ H \end{matrix}\right\} O \end{matrix}\right.$. — Anilin erhitzt sich stark beim Zusammentreffen mit Brenzweinsäureanhydrid und es bildet sich eine feste, aus Pyrotartanilsäure bestehende Masse, die man aus sehr verdünntem Weingeist unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. — Glänzende, häufig sternförmig vereinigte Nadeln, bei 147° unter theilweiser Umsetzung in Pyrotartanil schmelzend, in Wasser ziemlich schwer, in Alkohol, Aether und den verdünnten Säuren leicht löslich. Aus ihren Salzen wird sie durch Säuren krystallinisch gefällt. — Das Ammoniumsalz trocknet zu einer strahlig krystallinischen Masse ein, deren Lösung nicht von Chlorbarium oder Chlorcalcium gefällt wird, mit Bleizucker einen weissen Niederschlag, $C_{11}H_{12}PbNO_3$, giebt, der beim Kochen klebrig, sich selbst überlassen körnig krystallinisch wird und sich in kochendem Wasser löst. — Das Silbersalz ist ein weisses Pulver und setzt sich beim Verdampfen seiner wässrigen Lösung in kleinen runden Krystallaggregaten ab.

Eine Pyrotartonitranilsäure, $\left.\begin{matrix} H \\ C_6H_4(NO_2) \\ C_5H_6O_2 \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} N \\ O \end{matrix}$, entsteht beim Kochen des Pyrotartonitranils mit einer verdünnten Sodalösung, wobei aber ein Theil unter Abscheidung von βNitranilin (§. 399) zersetzt wird; aus dem Filtrat fällt Salpetersäure die Pyrotartonitranilsäure, die durch Umkrystallisiren unter Zusatz von Thierkohle gereinigt wird. — Gelbliche, mikroskopische Tafeln, sehr schwer in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich, bei etwa 150⁰ schmelzend und sehr unbeständige, theils unkrystallisirbare Salze bildend. — Das Silbersalz, $C_{11}H_{11}Ag(NO_2)NO_3$, fällt in weissen Flocken.

Anilide der Itaconsäure.

Itaconanilid, $\left.\begin{matrix} (C_6H_5)_2 \\ C_5H_4O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$ (Gottlieb, Ann. 77, 282). — Itaconsäure wird mit überschüssigem Anilin etwas über 182⁰ erwärmt und der beim Erkalten krystallinisch erstarrende Rückstand in heissem Weingeist gelöst, woraus er sich beim Erkalten in zu grossen Drusen vereinigten glänzenden Blättchen absetzt. — Farblose, schwach glänzende Blättchen, die sehr locker, anhaftend und weich sind, sich leicht in Aether und kochendem Weingeist, wenig in kaltem Wasser lösen, bei 185⁰ schmelzen, beim Erkalten wieder krystallinisch erstarren und in kleinen Mengen unverändert sublimirbar sind.

Aus der Lösung des Itaconanilids in einer Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure fällt Wasser ein blassgelbes Pulver, welches fünffach nitrirtes Itaconanilid, $C_{17}H_{11}(NO_2)_5N_2O_2$, ist; es ist amorph, abfärbend, unlöslich in Weingeist und Wasser und liefert beim Kochen mit Alkalien kein Dinitranilin.

Itaconanilsäure, $\left.\begin{matrix} H \\ C_6H_5 \\ C_5H_4O_2 \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} N \\ O \end{matrix}$. — Ueberschüssige Itaconsäure wird mit Anilin vermischt und die zur Trockne gebrachte Lösung etwas über 100⁰ erhitzt; die Lösung des Rückstandes in heissem Wasser setzt Krystalle der Itaconanilsäure ab. — Spröde, farblose, breite, glänzende Nadeln, in Alkohol leichter löslich als in Wasser, bei 189⁰ schmelzend und schon bei dieser Temperatur aber vollständiger bei 260⁰ in Citraconanil, Citraconsäure, Itaconanilid und Itaconsäure zerfallend. — Die Salze der Itaconanilsäure werden beim Kochen ihrer Lösungen nur wenig verändert. — Das Silbersalz, $C_{11}H_{10}AgNO_3$, ist ein krystallinischer Niederschlag, der aus heissem Wasser in breiten, glänzenden Nadeln krystallisirt.

Anilide der Citraconsäure.

Citraconanil, $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_5H_4O_2 \end{matrix}\right\} N$ (Gottlieb, Ann. 77, 277). — Citraconsäureanhydrid mit Anilin zusammengebracht erwärmt sich und bildet diese Verbindung, die auch beim Kochen einer Citraconsäurelösung oder einer Lösung von saurem citraconsaurem Ammonium mit Anilin entsteht. Itaconanilsäure liefert bei 260⁰ Citraconanil und bei Destillation von mesaconsaurem Anilin bei 240⁰ geht Citraconanil über. Es wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. — Farblose, feine Nadeln, bei 96⁰ und in kochendem Wasser schmelzend, bei langsamem Erhitzen über 100⁰ unverändert sublimirend und dabei schwachen Rosengeruch verbreitend; sie sind wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether und in concentrirter Schwefelsäure löslich und werden aus letzterer durch Wasser unverändert gefällt. Eine Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure verwandelt das Citraconanil in Citracondinitranil.

Jodanil liefert beim Kochen mit Wasser und Jodanilin Citracojodanil $\left.\begin{matrix}C_6H_4J\\C_5H_4\Theta_2\end{matrix}\right\}N$, das aus heissem Wasser in schwach gelblichen, feinen Nadeln anschiesst, sich leicht in Weingeist löst und sich beim Schmelzen theilweise unter Entwickelung von Joddämpfen zersetzt, theilweise unverändert sublimirt.

Aethylanilin bildet beim Kochen mit Citraconsäurelösung kein Anil.

Citracondinitranil, $\left.\begin{matrix}C_6H_3(N\Theta_2)\\C_5H_4\Theta_2\end{matrix}\right\}N$ (Gottlieb, Ann. 85, 17). — Citraconanil wird in ein kalt gehaltenes Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure in kleinen Portionen eingetragen, die Lösung in Eiswasser gegossen und der harzige Niederschlag aus Weingeist mit Thierkohle umkrystallisirt. — Das Citracondinitranil bildet farblose, concentrisch vereinigte, feine Nadeln, die leicht in Alkohol, wenig in Wasser löslich sind und beim Erhitzen schmelzen und leicht verpuffen. Säuren scheinen ohne Einwirkung darauf zu sein. — Kohlensaure Alkalien bilden zuerst Citracondinitranilsäure und scheiden dann Dinitranilin (§. 399) ab.

Citraconanilsäure, $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\C_6H_5\\C_5H_4\Theta_2\end{matrix}\right\}N\\ \left.H\right\}\Theta\end{matrix}\right.$ (Gottlieb, Ann. 77, 280). — Citraconanil wird mit verdünntem Ammoniak eine Viertelstunde gekocht, die Flüssigkeit nach dem Erkalten mit überschüssiger Essigsäure versetzt und der aus Citraconanil und Citraconanilsäure bestehende Niederschlag in einem heissen Gemisch von Alkohol und Aether gelöst, woraus beim Erkalten zuerst die Anilsäure anschiesst. — Kleine, schwere, glänzende Krystalle, die über 100° schmelzen und in Wasser und Citraconanil zerfallen, beim Kochen mit Wasser sich zersetzen und mit Basen leicht citraconsaure Salze bilden; so wird der mit salpetersaurem Silber aus der mit Ammoniak neutralisirten Citraconanilsäure erhaltene Niederschlag beim Kochen mit Wasser unter Bildung von citraconsaurem Silber zerlegt und beim Erwärmen der Säure mit Wasser und kohlensaurem Barium entsteht nur citraconsaures Barium.

Citracondinitranilsäure, $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\C_6H_3(N\Theta_2)_2\\C_5H_4\Theta_2\end{matrix}\right\}N\\ \left.H\right\}\Theta\end{matrix}\right.$ (Gottlieb, Ann. 85, 24). — Man kocht Citracondinitranilsäure mit Sodalösung und fällt aus der nach dem Erkalten vom Dinitranilin abgegossenen Flüssigkeit mit Salzsäure die Citracondinitranilsäure, welche beim Umkrystallisiren aus Weingeist in breiten, fast farblosen Nadeln anschiesst. — Das Silbersalz ist ein aus blassgelben Schuppen bestehender Niederschlag.

Citraconnitrophenylendiamid, $\left.\begin{matrix}C_6H_3''(N\Theta_2)\\C_5H_4\Theta_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$ (Gottlieb, Ann. 85, 36). — Nitrophenylendiamin wird in wässriger Citraconsäure gelöst und im Wasserbade eingedampft; die abgeschiedene Masse wird mit Wasser und verdünntem Ammoniak gewaschen und aus heissem Weingeist umkrystallisirt. — Feine, schwefelgelbe Nadeln, die sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösen, beim Erhitzen schmelzen und sich etwas über dem Schmelzpunkt rasch zersetzen. Sie werden von heissem Ammoniak gelöst und Säuren scheinen sie aus der Lösung wieder unverändert zu fällen.

Bichlorchinoylpentaphenylamid, $C_{42}H_{31}Cl_4N_5\Theta_4$ (?)

$$\left[\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_5\\(C_6Cl_2''\Theta_2)_2H\\H_5\end{matrix}\right\}N_5\right]$$

(Hesse, Ann. 114, 306). — Chloranil löst sich unter Wärmeentwickelung in wasserfreiem Anilin und beim Erkalten scheidet sich diese Verbindung in braunen

Krystallen ab. In geringer Menge entstehen sie auch aus Chloranil und weingeistigem Anilin:

$$2\,C_6Cl_4O_2 + 5\,C_6H_7N = C_{42}H_{31}Cl_4N_5O_4 + 4\,HCl.$$

Aus Benzin krystallisirt es in braunschwarzen Krystallen, ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Salzsäure, kohlensauren und kaustischen Alkalien, löst sich in heisser Essigsäure, weingeistigem Kali und mit indigblauer Farbe in concentrirter Schwefelsäure, aus welcher es durch die Feuchtigkeit der Luft wieder abgeschieden wird. Beim Erhitzen schmilzt es und sublimirt fast vollständig.

Anilide der dreibasischen Säuren.

§. 409.

Anilide der Citronensäure.

Citranilid, $\left.\begin{matrix}C_6\overset{'''}{H}_5O_4\\(C_6H_5)_3\\H_3\end{matrix}\right\}N_3$ (Pebal, Ann. 82, 86). — Citronensäure wird mit Anilin in geringem Ueberschuss einige Zeit auf 140° bis 150° erhitzt, der braunrothe Rückstand mit Wasser ausgekocht und das darin Unlösliche aus heissem, starkem Weingeist unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt; es setzen sich dünne, über Schwefelsäure nicht verwitternde Prismen ab, welche Citranilid, und sechsseitige Tafeln sowie über Schwefelsäure verwitternde Prismen, welche Citrobianil sind. — Das Citranilid krystallisirt in farblosen, flachen Prismen, die meistens concentrisch gruppirt sind, löst sich nicht in Wasser, schwierig in kochendem Weingeist und wird beim Kochen mit starkem Ammoniak oder Kalilauge von 1,27 spec. Gew. nicht verändert.

Citrobianil, $\left.\begin{matrix}C_6\overset{'''}{H}_5O_4\\(C_6H_5)_2H\end{matrix}\right\}N_2$ (vergl. Citranilid). — Sechsseitige Blättchen oder Tafeln, schwer in Wasser, leicht in kochendem Weingeist löslich und beim Kochen mit Ammoniakflüssigkeit in die Anilsäure übergehend. — Die bei Darstellung des Citranilids sich bildenden Prismen, die über Schwefelsäure verwittern, besitzen die Zusammensetzung des Citrobianils.

Citrobianilsäure, $\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H_2\\(C_6H_5)_2\\C_6\overset{'''}{H}_5O_4\end{matrix}\right\}N_2\\ \left.H\right\}O\end{matrix}$. — Citrobianil wird bis zur Lösung mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit gekocht, mit Salzsäure die Citrobianilsäure gefällt und der käsige Niederschlag aus Weingeist umkrystallisirt. — Weiche, seideglänzende Nadeln, wenig in Wasser, leicht in Weingeist löslich und bei ungefähr 153° schmelzend und unter Wasserverlust in das Anil übergehend. — Citrobianilsaures Silber, $C_{18}H_{17}AgN_2O_5$, ist ein weisser Niederschlag.

Citranilsäure, $\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6\overset{'''}{H}_5O_4\end{matrix}\right\}N\\ \left.H\right\}O\end{matrix}$. — Einbasisch citronensaures Anilin wird bei 140° bis 150° geschmolzen und der Rückstand aus Wasser mit Thierkohle umkrystallisirt. — Krystallinische Kügelchen oder warzige Krusten, leicht löslich in Wasser und Weingeist. — Citranilsaures Silber, $C_{12}H_{10}AgNO_5$. Eine weingeistige mit Ammoniak neutralisirte Lösung der Säure giebt mit salpetersaurem Silber einen weissen Niederschlag, und die davon filtrirte Flüssigkeit setzt nach einiger Zeit krystallinische Kügelchen des obigen Silbersalzes ab. In der wässrigen mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Citranilsäure bringt salpetersaures Silber einen käsigen Niederschlag von der Zusammensetzung $C_{12}H_{10}AgNO_5, AgHO$ hervor.

Pyridinbasen, $\left.\begin{matrix}\mathrm{C}_n''\mathrm{H}_{2n-5}\end{matrix}\right\}N$.

§. 410. Es ist eine Reihe mit dem Anilin, Toluidin u. s. w. isomerischer Basen von Anderson im Knochenöl entdeckt, die sich in der folgenden Tabelle zusammengestellt finden (Ann. 105, 348):

	Formel und Gewicht eines Molecüls.		Siedepunkt (beobachtet).	Specifisches Gewicht bei 0°.	Dampfdichte.
Pyridin...........	C_5H_5N	79	116°,7	0,9858	2,73
Picolin...........	C_6H_7N	93	135°	0,9613	3,22
Lutidin...........	C_7H_9N	107	154°,5	0,9467	3,74
Collidin..........	$C_8H_{11}N$	121	180°	0,9439	4,19
Parvolin..........	$C_9H_{13}N$	135			4,69

Ihre Darstellung beschreibt Anderson (1849, Ann. 70, 32; 80, 44) folgendermassen: Knochenöl — durch Destillation der vom Fett befreiten Knochen in eisernen Gefässen dargestellt — wird destillirt; es geht zuerst Wasser, welches Ammoniak, Blausäure und flüchtige Basen in Lösung hält, und zugleich ein hellgelbes Oel über; später tritt nur flüchtiges Oel ohne Wasser auf. Dieses flüchtige Oel wird in einer Reihe von Gefässen gesammelt, mit verdünnter Schwefelsäure (1 Th. Säure auf 10 Th. Wasser) geschüttelt, die wässrige Flüssigkeit nach Zusatz von Wasser abgehoben und dann nach dem Vermischen mit noch etwas Schwefelsäure destillirt, wobei ein wenig Oel und Pyrrol übergehen, während sich ein Harz ausscheidet. Der Rückstand in der Retorte wird in Porzellanschalen unter häufiger Ersetzung des Wassers eingekocht, vom ausgeschiedenen Harz durch Filtration getrennt und nach dem Sättigen mit einem Alkali destillirt; zuerst gehen Wasser und ein basisches Oel über, das sich anfangs wieder auflöst, später erhält man noch geringe Mengen eines schweren Oels, welches für sich aufgefangen wird; das wässrige Destillat scheidet auf Zusatz von Kali den grössten Theil des Oels ab, welches, da es ein Gemenge mehrerer Basen ist, durch fractionirte Destillation getrennt wird; die kalihaltige Flüssigkeit enthält noch flüchtige Basen — Ammoniak, Methylamin — die bei Destillation derselben übergehen. Das durch Zusatz von Kali abgeschiedene Oel wird der fractionirten Destillation unterworfen, wobei man Sorge trägt, dass die gasförmigen Producte sich in künstlich abgekühlten Röhren und in Wasser condensiren können; die Basen bestehen aus Trimethylamin, Petinin (Butylamin), Amylamin, Pyridin, Picolin, Lutidin, Collidin und Anilin. Durch fractionirte Destillation allein lassen sich die beiden letzten Basen, deren Siedepunkte sehr nahe liegen (180° bis 184°), nicht von einander scheiden, man muss den über 170° siedenden Theil des Oels mit concentrirter Salpetersäure kochen, welche das Anilin zerstört, das Collidin aber nicht angreift und welches man mit Kali aus der salpetersauren Lösung wieder abscheidet. — Von diesen flüchtigen Basen sind nur geringe Mengen, kaum 1 Proc., im Knochenöl enthalten und Anderson musste, um hinreichendes Material zur Untersuchung zu bekommen, über 1000 Pfund Kochenöl verarbeiten.

Wie früher gezeigt wurde, sind die Anilinbasen Amidbasen, diese isomerischen Pyridinbasen sind dagegen Nitrilbasen und sie gehen sehr leicht mit den Alkoholjodüren, z. B. Jodäthyl in die Jodüre nicht flüchtiger Ammoniumbasen über. Die Formeln der Pyridinbasen müssen vorläufig $N\{C_5H_5$, $N\{C_6H_7$ u. s. w. geschrieben werden; man kann noch

nicht entscheiden, ob C_5H_5 ein einziges dreiatomiges Radical ist, welches an die Stelle der 3 At. H im Typus $N\begin{cases}H\\H\\H\end{cases}$ getreten ist, oder ob es aus mehreren Radicalen besteht (Ann. 94, 358).

Gegen oxydirende Substanzen sind diese Basen sehr indifferent: Sie färben sich nicht an der Luft, können mit Salpetersäure oder Chromsäure ohne Zersetzung zu erleiden gekocht werden und die salpetersauren Salze lassen sich unverändert überdestilliren. — Die Platinsalze werden bei mehrtägigem Sieden mit Wasser zerlegt, indem Salzsäure austritt und die salzsaure Verbindung einer Platinbase entsteht (Ann. 96, 199).

§. 411. Pyridin, $N\{C_5H_5$. — Farblose, ölartige Flüssigkeit, von scharfem Geruch, vollständig löslich in Wasser, bei 116°,7 siedend und bei 0° das spec. Gew. 0,9858 besitzend. Es fällt Zink-, Eisen-, Mangan- und Aluminiumsalze in der Kälte, Nickelsalze erst in der Hitze und giebt mit Kupfersalzen einen blassblauen Niederschlag, der im Ueberschuss des Fällungsmittels mit blauer Farbe löslich ist. — Salzsaures Pyridin bleibt beim Verdunsten seiner Lösung im Wasserbade als Syrup, der beim Erkalten krystallinisch erstarrt; die Krystalle zerfliessen an der Luft, lösen sich leicht in Alkohol, nicht in Aether und sublimiren in höherer Temperatur unverändert. Platinchlorid bringt in der Lösung einen gelben Niederschlag, $C_5H_5N, HCl, PtCl_2$, hervor, der sich aus heisser wässriger Lösung in goldgelben Schuppen absetzt. Mehrere Tage mit Wasser gekocht scheidet er ein gelbes Krystallpulver ab, $C_5H_3PtN, 2HCl$ zusammengesetzt, das sich nach der Gleichung:

$$C_5H_5N, HCl, PtCl_2 = C_5H_3PtN, 2HCl + HCl$$

bildet; Zusatz geringer Mengen Pyridin zum Platindoppelsalz beschleunigt die Bildung der Verbindung. — Das Platinopyridin, C_5H_3PtN, kann aus der salzsauren Verbindung nicht mit Alkalien abgeschieden werden, aber beim Kochen mit Silbersalzen entstehen Salze dieser Basis. — Kocht man das Pyridin-Platinchlorid mit überschüssigem Pyridin, so wird eine dunkle Lösung erhalten, die nach dem Verdunsten im Wasserbade auf Zusatz von Wasser einen krystallinischen Rückstand lässt, der C_5H_4PtN, HCl zusammengesetzt ist.

Das Pyridin wird in eine Masse farbloser, strahliger Krystalle verwandelt, wenn es rasch auf die Wandungen eines grossen mit Chlorgas gefüllten Ballons vertheilt wird; Wasser entzieht derselben salzsaures Pyridin und lässt ein weisses amorphes Pulver ungelöst, wahrscheinlich $C_5H_2Cl_3N, HCl$. — Bromwasser fällt aus einer Pyridinlösung eine harzige Substanz, deren Zusammensetzung noch unbekannt ist. — Beim Eindampfen mit Jodtinctur wird das Pyridin in jodwasserstoffsaures Salz und eine geringe Quantität brauner, leicht zersetzbarer Krystalle verwandelt (Ann. 105, 339).

Jodäthyl verwandelt das Pyridin bei gelindem Erwärmen in jodwasserstoffsaures Aethylpyridin, $N(C_5H_5)(C_4H_5)J$, das in silberglänzenden, in Wasser, Weingeist und Aether leicht löslichen Tafeln krystallisirt. Silberoxyd fällt Jodsilber aus dem Salze und es bleibt eine alkalische Lösung, die sich beim Verdunsten in der Wärme oder im leeren Raume zersetzt; sie zeigt die Reactionen des Aethylpicolins.

Picolin, $N\{C_6H_7$. — Diese Base ist ausser im Knochenöl auch von Anderson im Steinkohlentheer (Ann. 60, 86) gefunden, aus dem man sie zugleich mit Anilin und Leucolin abscheidet und von diesem durch fractionirte Destillation trennt. Das Picolin ist ein farbloses Oel, siedet bei 135°, besitzt bei 0° das spec. Gew. 0,9613, löst sich in Wasser in allen Verhältnissen und bläut geröthetes Lackmuspapier. Mit Chlorkalk giebt es keine violette Färbung. — Salzsaures Picolin krystallisirt in prismatischen Krystallen, die zerfliesslich sind und in höherer Temperatur sublimiren. Die mit Platinchlorid vermischte Lösung liefert beim Verdunsten gelbe Nadeln, $C_6H_7N, HCl, PtCl_2$, die schon in 4 Th. kochendem Wasser löslich sind. Beim Kochen mit Wasser zersetzt es sich wie das entsprechende Pyridinsalz und bildet eine schwer lösliche in Körnern krystallisirende Verbindung, $C_6H_5PtN, 2HCl$. Die Umsetzung erfolgt erst nach 8 bis 10 Tagen, wenn das Picolinsalz mit reinem Wasser, schon in einigen Stunden, wenn es unter Zusatz von wenig Picolin gekocht wird.

Wird überschüssiges Picolin in reines Chlorgas gegossen, so verwandelt es sich in eine krystallinische Masse, die bei Behandlung mit Wasser ein weisses, amorphes Pulver, $C_6H_4Cl_3N, HCl$, hinterlässt; es ist löslich in Weingeist und zersetzt sich beim Kochen der Lösung, wobei zuerst ein Geruch nach Chloräthyl, später ein stechender Geruch auftritt; es löst sich nicht in verdünnten Säuren und wird von Kali zersetzt.

Das Picolin wird bei mehrtägigem Kochen mit Natrium in eine harte, harzige Masse verwandelt, die in Wasser gebracht zu einem zähen Oele zerfliesst. Bei der Destillation dieses Products geht zuerst Picolin, später ein in Wasser unlösliches Oel über, das im Wasserstoffstrom zwischen 193° und 204° überdestillirt werden kann. Es hat dieselbe Zusammensetzung wie das Picolin und ist Parapicolin genannt. Seine Eigenschaften sind: Blassgelbes, dickes Oel von empyreumatischem Geruch, löslich in Alkohol und Aether, siedet zwischen 260° und 315° unter theilweiser Zersetzung, besitzt das spec. Gew. 1,077, bildet mit Säuren Salze, die meistens nicht krystallisiren, und mit Platinchlorid ein unlösliches gelbes Pulver, $C_6H_7N, HCl, PtCl_2$ zusammengesetzt (Ann. 105, 343).

Lutidin, $N\{C_7H_9$. — Es ist ein zugleich stechend und aromatisch riechendes Oel, das sich nur langsam in Wasser löst und sich in gelinder Wärme sogleich wieder aus der Lösung abscheidet; der Siedepunkt ist 154°,5, das spec. Gew. bei 0° ist 0,9467. — Das Platinsalz, $C_7H_9N, HCl, PtCl_2$, krystallisirt in unregelmässigen Tafeln, die leicht löslich in Wasser sind (Ann. 80, 57).

Collidin, $N\{C_8H_{11}$. — Dieses Alkaloid ist ein farbloses Oel, löst sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, siedet bei 180° und besitzt das spec. Gew. 0,9439 bei 0°. Die Salze sind meistens leicht löslich und zerfliesslich. — Das Platinsalz, $C_8H_{11}N, HCl, PtCl_2$, krystallisirt in Prismen oder Nadeln und löst sich leicht in Wasser, nicht in Alkohol oder Aether. — Mit Jodäthyl bildet es Aethylcollidinjodür (Ann. 94, 360).

Parvolin, $N\{C_9H_{13}$, von Williams (Jahresber. 1854, 495) in den Destillationsproducten der bituminösen Schiefer von Dorsetshire entdeckt, ist noch nicht beschrieben.

Alkohole, $\left.\begin{matrix}C_n H_{2n-7}\\ H\end{matrix}\right\} O$.

§. 412.

	Formel und Gewicht eines Molecüls.	Siedepunkt.	Spec. Gew.	Spec. Gew. d. Dampfes (berechnet).	Spec. Vol. (berechnet).
Benzylalkohol	$\left.\begin{matrix}C_7 H_7\\ H\end{matrix}\right\} O$ 108	207°	1,0628 bei 0°	3,74	128,8
Cuminalkohol	$\left.\begin{matrix}C_{10} H_{13}\\ H\end{matrix}\right\} O$ 150	243° (corrigirt 270°?)		5,19	194,8

Diese Alkohole sind isomerisch mit den §. 386 u. f. beschriebenen, weichen aber in ihren Eigenschaften bedeutend von ihnen ab.

Sie sind bis jetzt nur aus den Aldehyden der aromatischen Säuren bei Behandlung mit weingeistigem Kali erhalten, z. B.:

$$\underset{\text{Benz-aldehyd.}}{2\,C_7H_6O} + KHO = \underset{\text{Benzyl-alkohol.}}{C_7H_8O} + \underset{\text{Benzoesaures Kalium.}}{C_7H_5KO_2};$$

oder aus den Chlorüren der Kohlenwasserstoffe, $C_n H_{2n-6}$, z. B.:

$$\underset{\text{Chlor-toluol.}}{C_7H_7Cl} + \underset{\text{Essigsaures Kalium.}}{C_2H_3KO_2} = KCl + \underset{\text{Essigsäure-Benzyläther.}}{C_2H_3(C_7H_7)O_2}.$$

Diese letzte Reaction macht es sehr wahrscheinlich, dass die Kohlenwasserstoffe Toluol und seine Homologen sich zu diesen Alkoholen verhalten, wie Aethylwasserstoff zum Weingeist. Es lassen sich auch aus den Alkoholen die Kohlenwasserstoffe durch Einwirkung einer concentrirten Lösung von weingeistigem Kalium gewinnen:

$$\underset{\text{Benzyl-alkohol.}}{3\,C_7H_8O} + KHO = \underset{\text{Benzoesaures Kalium.}}{C_7H_5KO_2} + \underset{\text{Toluol.}}{2\,C_7H_8} + 2\,H_2O.$$

Bei der Oxydation liefern diese Alkohole Aldehyde und Säuren, der Benzylalkohol z. B. Benzaldehyd und Benzoesäure, zu diesen Säuren stehen sie daher in demselben Verhältniss, wie der Weingeist zur Essigsäure.

Von concentrirter Schwefelsäure, Chlorzink u. s. w. werden sie verharzt und nicht in den Aether verwandelt, der aber beim Erhitzen mit Borsäure entsteht. — Von den zusammengesetzten Aethern sind wenige untersucht, die man beim Zusammenbringen mit dem Säurechlorür (z. B. mit Benzoylchlorür) oder mit der Säure und Schwefelsäure (z. B. mit Essigsäure und Schwefelsäure) erhält. — Mit Chlorwasserstoff entsteht das Chlorür des Alkohols und dieses giebt mit weingeistigem Ammoniak Amid-, Imid- und Nitrilbasen.

§. 413. Benzylalkohol, $\left.\begin{matrix}C_7H_7\\H\end{matrix}\right\}O$. — Von Cannizzaro 1853 (Ann. 88, 129; 90, 252; 92, 113. Jahresber. 1855, 621; 1856, 581) entdeckt. — 1 Vol. gereinigtes Bittermandelöl wird mit 3 Vol. Weingeist und 5 bis 6 Vol. gesättigter weingeistiger Kalilösung vermischt; es tritt Erwärmung und Ausscheidung von benzoesaurem Kalium ein, welches man durch Zusatz von Wasser löst, darauf den Weingeist abdestillirt und zum Rückstande Wasser bis zur Trübung mischt. Beim Schütteln mit Aether löst sich der Benzalkohol in diesem auf und bleibt beim Verdunsten der ätherischen Lösung im Wasserbade als Oel zurück, das mit Kalihydrat entwässert und rectificirt wird. — Chlortoluol, durch Destillation des Toluols im Chlorgasstrome dargestellt, lässt man mehrere Stunden mit einer concentrirten weingeistigen Lösung von essigsaurem Kalium sieden, filtrirt vom ausgeschiedenen Chlorkalium, entfernt aus dem Filtrat durch Destillation den Weingeist und rectificirt die sich dann erhebende Oelschicht für sich. Bei 210° geht Essigsäure-Benzyläther über, den man mit weingeistiger Kalilösung anhaltend kocht, den Weingeist dann im Wasserbade abdestillirt und die sich erhebende Oelschicht rectificirt, welche bei 207° siedenden Benzylalkohol liefert. — Stark lichtbrechendes, farbloses Oel, von schwachem, angenehmem Geruch, das bei 0° das spec. Gew. 1,0628 besitzt und bei 207° siedet. — Wird der Dampf des Benzylalkohols über rothglühenden Platinschwamm geleitet, so entstehen verschiedene Producte, unter welchen Benzol und eine krystallisirende Verbindung nachgewiesen sind. — Gewöhnliche Salpetersäure verwandelt ihn in Benzaldehyd, Chromsäure in Benzoesäure. — In Berührung mit concentrirter Schwefelsäure, beim Erwärmen mit Chlorzink oder Phosphorsäureanhydrid und beim Behandeln mit Fluorbor (Fluorsilicium wirkt nicht ein) bildet sich eine harzartige Substanz, die mit verdünnter Kalilauge, Wasser, Alkohol und Aether gewaschen, bei 170° getrocknet und in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform gelöst wird, woraus sie sich beim Verdunsten wieder abscheidet; nach dem Schmelzen ist sie amorph, durchscheinend, bernsteingelb, löst sich nicht in Wasser und Weingeist, wenig in Aether, leicht in Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, schmilzt beim Erwärmen und zersetzt sich in höherer Temperatur; die Zusammensetzung ist C_7H_6 oder ein Vielfaches.

Beim Einleiten von Chlorwasserstoff entsteht Benzylchlorür (Chlortoluol); fügt man zu einer Lösung von Benzylalkohol in Schwefelkohlenstoff allmälig Jod, so bleibt nach Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs ausser Jodphosphor eine die Augen stark reizende Flüssigkeit, wahrscheinlich Benzyljodür (Jodtoluol), C_7H_7J.

Der Benzylalkohol zerlegt sich bei der Destillation mit concentrirter weingeistiger Kalilauge in Benzoesäure, Wasser und Toluol.

Benzyläther, $\left.\begin{matrix}C_7H_7\\C_7H_7\end{matrix}\right\}O$. — Benzylalkohol wird mit gepulverter wasserfreier Borsäure zum Teige angerührt und einige Stunden im verschlossenen Gefässe auf 120° bis 126° erhitzt (in höherer Temperatur bildet sich das harzige Product $x\,C_7H_6$); die braune harte Masse wird mit heissem Wasser und Soda behandelt, das aufschwimmende Oel abgehoben und destillirt, wobei zwischen 300° bis 315° der Benzyläther übergeht. — Farbloses, unter gewissen Richtungen betrachtet indigblau erscheinendes Oel, das bei 300° bis 315° siedet. In einem verschlossenen Rohr etwas über 315° erhitzt wird

es bernsteingelb und in wenig Harz, $x\,C_7H_6$, Benzaldehyd und ein leichtes Oel, wahrscheinlich Toluol, zerlegt:

$$(C_{14}H_{14}O = C_7H_6O + C_7H_8).$$

Benzyläther. Benzaldehyd. Toluol.

Von Schwefelsäure und Phosphorsäure wird es wie der Benzylalkohol verharzt.

Aethyl-Benzyläther, $\left.\begin{matrix}C_7H_7\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$. — Benzchlorür wird anhaltend mit weingeistigem Kali gekocht, die vom ausgeschiedenen Chlorkalium getrennte und mit Wasser vermischte Flüssigkeit eingedampft und das sich erhebende Oel destillirt, mit Chlorcalcium entwässert und rectificirt. — Farblose, leicht bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit, leichter als Wasser und bei 185° siedend.

Essigsäure-Benzyläther, $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_7H_7\end{matrix}\right\}O$. — Eine Auflösung des Benzylalkohols in Essigsäure wird mit einer Mischung von Essigsäure und Schwefelsäure vermischt, worauf sich der Essigsäure-Benzyläther als aufschwimmendes Oel abscheidet. Darstellung aus Benzylchlorür siehe oben. — Farbloses, angenehm aromatisch riechendes Oel, schwerer als Wasser und bei 210° siedend.

Benzoesäure-Benzyläther, $\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_7H_7\end{matrix}\right\}O$. — Benzoylchlorür oder Benzoesäureanhydrid destillirt man mit Benzylalkohol. — Schneeweisse Nadeln, die bei 20° zu einem farblosen Oel schmelzen, das lange flüssig bleibt und erst in einer Kältemischung wieder erstarrt.

Zimmtsäure-Benzyläther, $\left.\begin{matrix}C_9H_7O\\C_7H_7\end{matrix}\right\}O$ (Plantamour, Ann. 27, 329; 30, 341. Frémy, Ann. 30, 328. Scharling, Ann. 74, 230; 97, 168). — Er findet sich im Perubalsam und Tolubalsam und wurde zuerst für eine eigenthümliche Verbindung, Cinnamëin, gehalten, von Kraut (Ann. 107, 208) als Zimmtsäure-Benzyläther erkannt. — Perubalsam wird mit Sodalösung gekocht, das gebildete zimmtsaure Natrium durch Waschen mit Wasser entfernt, worauf sich der Rückstand in Harz und ein Oel scheidet. Letzteres wird im Oelbade auf 170° erwärmt und mit auf 170° erwärmtem Wasserdampf überdestillirt; das milchige Destillat enthält den Zimmtsäure-Benzyläther, den man durch längeres Stehen in der Wärme über Chlorcalcium trocknet. — Farbloses, stark lichtbrechendes Oel, schwach und angenehm riechend, von 1,09 spec. Gew. und unzersetzt (nach Einigen unter Zersetzung) destillirend (der Siedepunkt ist bei 305° oder 340° bis 350° angegeben). Mit Salpetersäure oder Bleisuperoxyd entsteht Benzaldehyd und ein gelbes Harz; von sehr concentrirter Kalilauge oder weingeistigem Kali wird der Aether in Benzylalkohol und zimmtsaures Kalium zerlegt, zuweilen geht die Zersetzung bis zur Bildung des Toluols aus dem Benzylalkohol.

Benzylchlorür, $\left.\begin{matrix}C_7H_7\\Cl\end{matrix}\right\}$. — Chlorwasserstoff wird in Benzylalkohol geleitet, und das sich erhebende Oel rectificirt. — Toluol wird mehreremal in

trocknem Chlorgase destillirt, das Product mit Kali und Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium entwässert und rectificirt. — Es findet sich unter den Destillationsproducten des salzsauren Hydrobenzamids (Kühn). — Stark lichtbrechende, heftig riechende Flüssigkeit, von 1,115 spec. Gew. und bei 175° bis 176° siedend.

Von weingeistigem Kali wird das Benzylchlorür in Chlorkalium und Aethyl-Benzyläther, von essigsaurem Kalium in Chlorkalium und Essigsäure-Benzyläther zerlegt. — Bei anhaltendem Kochen mit weingeistigem Cyankalium entsteht Benzylcyanür (Cyantoluol), das beim Kochen mit Kalilauge in Ammoniak und Toluylsäure zerfällt. Mit weingeistigem Ammoniak bildet sich Tribenzylamin.

Tribenzylamin, $\left.\begin{matrix} C_7H_7 \\ C_7H_7 \\ C_7H_7 \end{matrix}\right\} N$. — Benzylchlorür erhitzt man mit weingeistigem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr auf 100°, leitet in die erkaltete Flüssigkeit Ammoniakgas, löst den sich bildenden Niederschlag in Aether und lässt die ätherische Lösung verdunsten. — Glänzende Blättchen, wenig in Wasser und kaltem Alkohol, leichter in kochendem Alkohol und noch mehr in Aether löslich; die Lösung reagirt alkalisch. Das Tribenzylamin schmilzt bei 91°,3, wird über 360° theilweise verflüchtigt, theilweise zersetzt und bildet mit Salzsäure ein in kaltem Wasser wenig lösliches, aus heissem Wasser in Nadeln krystallisirendes Salz, das mit Platinchlorid eine in orangefarbenen Krystallen sich ausscheidende Verbindung, $C_{21}H_{21}N, HCl, PtCl_2$, bildet.

Cuminalkohol, $\left.\begin{matrix} C_{10}H_{13} \\ H \end{matrix}\right\} O$ (Kraut, Ann. 92, 66). — Man kocht 1 Vol. Cuminaldehyd mit 2 Vol. weingeistigem Kali eine Stunde, destillirt nach Zusatz von vielem Wasser, schüttelt das mit den Wasserdämpfen übergegangene Oel mit sehr verdünntem saurem schwefligsaurem Natrium, wäscht mit Wasser und rectificirt nach dem Trocknen über Chlorcalcium; es geht zuerst Cymen, später, zwischen 240° bis 250°, Cuminalkohol über. — Farbloses, schwach und angenehm gewürzhaft riechendes Oel, bei 243° siedend (corrigirt wahrscheinlich bei 270°), nicht in Wasser, in jedem Verhältniss in Alkohol und Aether löslich. — Der Cuminalkohol wird von Salpetersäure zu Cuminsäure oxydirt, von concentrirter Schwefelsäure verharzt, bei anhaltendem Kochen mit weingeistigem Kali in Cuminsäure, Cymol und Wasser zerlegt und löst Kalium unter Wasserstoffentwickelung, damit beim Erwärmen eine gelbe, körnige Masse bildend, welche mit Wasser in Kali und Cuminalkohol zerfällt.

Beim Erwärmen des Cuminalkohols oder seiner Kaliumverbindung mit Benzoylchlorür entsteht eine butterartige, undeutlich krystallinische, nicht unzersetzt destillirbare Masse, wahrscheinlich Benzoesäure-Cumyläther; sie wird von Kalilauge schon in der Kälte und auch von Wasser rasch zerlegt.

Beim Erhitzen des Cuminchlorürs mit weingeistigem Ammoniak auf 100° bilden sich Cuminamin, $\left.\begin{matrix} C_{10}H_{13} \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$, Bicuminamin,

$\left.\begin{matrix}C_{10}H_{13}\\C_{10}H_{13}\\H\end{matrix}\right\}N$, und Tricuminamin, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{13}\\C_{10}H_{13}\\C_{10}H_{13}\end{matrix}\right\}N$ (Rossi, Ann., Supplementbd. 1861, 139).

Die erkaltete Lösung wird vom ausgeschiedenen Salmiak abfiltrirt, im Wasserbade verdunstet und der Rückstand mit Aether ausgezogen, welcher salzsaures Cuminamin und Bicuminamin ungelöst lässt, während sich freies Tricuminamin auflöst; letzteres ist auch zum Theil in dem abgeschiedenen Salmiak enthalten und kann demselben mit Aether entzogen werden. Die salzsauren Verbindungen des Cuminamins und Bicuminamins werden in heissem Wasser gelöst, aus welcher Lösung sich beim Erkalten das salzsaure Bicuminamin in Nadeln abscheidet, während das salzsaure Cuminamin beim Verdunsten der Mutterlauge in perlmutterglänzenden Blättchen herauskrystallisirt.

Cuminamin, $C_{10}H_{15}N$. — Farbloses Oel, das in einer Kältemischung nicht erstarrt, bei 280° unter theilweiser Zersetzung siedet, alkalisch reagirt, fast unlöslich im Wasser, löslich in siedendem Alkohol und Aether ist, Kohlensäure aus der Luft absorbirt, mit Salzsäure eine in Wasser und Alkohol lösliche und in Blättern krystallisirende Verbindung eingeht und mit Platinchlorid ein aus heissem Wasser in orangegelben Blättchen anschiessendes Salz bildet.

Bicuminamin, $C_{20}H_{27}N$. — Oelige Flüssigkeit, die in einer Kältemischung zähe wird, über 300° unter Zersetzung siedet, sich in Alkohol und Aether, nicht in Wasser löst, mit Salzsäure ein in Nadeln krystallisirendes Salz bildet, das sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol löst und mit Platinchlorid einen öligen Niederschlag giebt, der aus alkoholischer Lösung in rosenfarbenen Nadeln anschiesst.

Tricuminamin, $C_{30}H_{39}N$. — Weisse, rhombische Blätter, die zwischen 81° und 82° schmelzen und nach dem Erkalten erst wieder durch eine Erschütterung krystallisiren, nicht unzersetzt sieden, sich nicht in Wasser, leicht in Aether und siedendem Alkohol lösen. Die salzsaure Verbindung krystallisirt in weissen kreuzförmig gruppirten Nadeln; das Platinsalz bleibt beim Verdunsten der alkoholischen Lösung als zähe, nicht krystallinische Substanz.

Sycocerylalkohol, $C_{18}H_{30}\Theta$. — Er findet sich nach Warren de la Rue und H. Müller (Ann. 116, 255) als Essigsäureäther in den Ausschwitzungen einer australischen, Ficus rubiginosa benannten Pflanze. Der Essigsäure-Sycoceryläther giebt mit weingeistigem Kali behandelt den Alkohol in schönen, dem Caffein ähnlichen Krystallen. Mit Chromsäure bildet er eine neutrale weisse krystallinische Substanz und einen in abgeplatteten Prismen krystallisirenden Körper, welcher der Aldehyd des Alkohols zu sein scheint. Mit Salpetersäure entsteht eine (der Benzoesäure wahrscheinlich homologe) Säure. Mit Chloracetyl und Chlorbenzoyl bilden sich der Essigsäure- und Benzoesäure-Sycoceryläther. — Essigsäure-Sycoceryläther, $\left.\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\C_{18}H_{29}\end{matrix}\right\}\Theta$, wird dem Harze mit Aether entzogen und ist leicht in schönen Krystallen zu erhalten.

Kohlenwasserstoffe, $\left.\begin{matrix}C_n H_{2n-7}\\ H\end{matrix}\right\}$.

§. 414.

	Formel und Gewicht eines Moleculs.		Schmelzpunkt.	Siedepunkt.	Specifisches Gewicht.	Spec. Gew. des Dampfes (berechnet).	Spec. Volumen (berechnet).
Benzol	$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\ H\end{matrix}\right\}$	78	5,5	80°,8	0,8991 bei 0°	2,70	99
Toluol...........	$\left.\begin{matrix}C_7H_7\\ H\end{matrix}\right\}$	92	unter — 20°	103°,7	0,86 bei 23°	3,18	121
Xylol	$\left.\begin{matrix}C_8H_9\\ H\end{matrix}\right\}$	106		126°,2		3,67	143
Cumol	$\left.\begin{matrix}C_9H_{11}\\ H\end{matrix}\right\}$	120		148°,4	0,87 bei 13°	4,16	165
Cymol...........	$\left.\begin{matrix}C_{10}H_{13}\\ H\end{matrix}\right\}$	134		170°,7	0,877 bei 0°	4,64	187

Die Siedepunkte sind nach den Bestimmungen von Church (Journ. f. prakt. Chem. 65, 383) angenommen, welche eine Differenz von 22°,2 bis 22°,9 für CH_2 Zusammensetzungsdifferenz ergeben; von verschiedenen Beobachtern sind sehr abweichende Siedepunkte gefunden, z. B. schwanken die des Toluols zwischen 103°,7 und 114°. Vielleicht rühren diese Abweichungen von dem Vorkommen isomerischer Kohlenwasserstoffe her und wie (Church, Ann. 104, 111) ein dem Benzol isomerisches Parabenzol, bei 97°,5 siedend, bekannt ist, so mag auch ein über 103°,7 siedendes Paratoluol vorkommen.

Diese Kohlenwasserstoffe bilden sich bei der zersetzenden trocknen Destillation der meisten organischen Substanzen, z. B. der Steinkohlen, des Holzes; sie finden sich auch in vielen aus der Erde dringenden Oelen (Steinöl, Naphta), z. B. in dem Erdöl aus Burmah (Warren de la Rue und H. Müller, Journ. f. prakt. Chem. 70, 300) und in dem galizischen Steinöl (Pebal, Ann. 115, 19); ferner enthalten einige im Pflanzenreich sich findende flüchtige Oele diese Kohlenwasserstoffe, so kommt z. B. das Cymol im Römischen Kümmelöl und im Thymianöl vor. — Bei der Destillation der aromatischen Säuren, $C_n H_{2n-8} O_2$, mit Kalk zerlegen sich dieselben in Kohlensäure und einen der Kohlenwasserstoffe dieser Gruppe, z. B.:

$$\underset{\text{Benzoesäure.}}{C_7H_6O_2} = CO_2 + \underset{\text{Benzol.}}{C_6H_6}.$$

Diese Bildung entspricht der des Methylwasserstoffs bei Destillation der Essigsäure mit Natronkalk (S. 218). Vielleicht erleiden die zweibasischen Säuren, $C_n H_{2n-8} O_4$, bei gleicher Behandlung eine ähnliche Zersetzung, wenigstens ist sie bei der Phtalsäure beobachtet:

$$\underset{\text{Phtalsäure.}}{C_8H_6O_4} = 2\,CO_2 + \underset{\text{Benzol.}}{C_6H_6}.$$

Der Benzylalkohol und seine Homologen (§. 413) liefern beim Erhitzen mit concentrirtem weingeistigem Kali diese Kohlenwasserstoffe:

$$3\,Є_7H_8Θ + KHΘ = Є_7H_5KΘ_2 + 2\,Є_7H_8 + 2\,H_2Θ.$$

Benzyl-alkohol. — Benzoesaures Kalium. — Toluol.

Aber auch aus den isomerischen mit dem Phenylalkohol homologen Alkoholen lassen sich dieselben darstellen, aus dem Phenylalkohol z. B. scheint mit Phosphorchlorür Benzol zu entstehen.

Oxydirende Substanzen erzeugen aus mehreren Kohlenwasserstoffen dieser Reihe aromatische Säuren, aus dem Cymol entsteht Toluylsäure:

$$Є_{10}H_{14} + 9\,Θ = Є_8H_8Θ_2 + 3\,H_2Θ + 2\,ЄΘ_2;$$

Cymol. — Toluylsäure.

aus dem Cumol nach derselben Gleichung Benzoesäure. Ob aus dem Kohlenwasserstoffe mit niedrigerem Kohlenstoffgehalt (Benzol, Toluol, Xylol) die der Benzoesäure homologen Säuren mit weniger als 7 At. $Є$, welche noch unbekannt sind, sich darstellen lassen, müssen spätere Untersuchungen lehren; alle bisher in dieser Richtung angestellten Versuche haben negative Resultate gegeben. — Die Säuren derselben Reihe können auch noch auf anderem Wege aus dem Kohlenwasserstoff gewonnen werden. Aus dem Toluol, $Є_7H_8$, entsteht bei der Destillation im Chlorstrome Chlorbenzyl, $Є_7H_7Cl$, das entweder in Benzylalkohol und dieser in Benzoesäure verwandelt wird oder welches man durch Kochen mit Cyankalium in Benzylcyanür und letzteres durch Kochen mit weingeistigem Kali in Toluylsäure überführt (vergl. §. 413).

Concentrirte Salpetersäure verwandelt die Kohlenwasserstoffe leicht in Nitroverbindungen [z. B. $Є_6H_5(NΘ_2)$], welche fast alle nach Bittermandelöl riechende Flüssigkeiten sind; anhaltendes Kochen mit concentrirter Salpetersäure oder eine Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure bewirkt die Bildung krystallisirender Binitroverbindungen [z. B. $Є_6H_4(NΘ_2)_2$]. Diese Nitroverbindungen dienen wieder zur Darstellung zahlreicher neuer Verbindungen, z. B. der Basen der Anilingruppe, welche bei Behandlung mit reducirenden Substanzen entstehen:

$$Є_6H_5(NΘ_2) + 6\,H = \left.\begin{matrix}Є_6H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N + 2\,H_2Θ.$$

Nitrobenzol. — Anilin.

$$Є_6H_4(NΘ_2)_2 + 6\,H = \left.\begin{matrix}Є_6H_4(NΘ_2)\\H\\H\end{matrix}\right\}N + 2\,H_2Θ.$$

Binitrobenzol. — Nitranilin.

Die Nitroverbindungen werden von schwefligsaurem Ammonium in eigenthümliche Säuren (z. B. Bithiobenzolsäure), und von weingeistigem Kali in neutrale, hinsichtlich ihrer Constitution noch nicht zu deutende Verbindungen verwandelt.

Chlor und Brom können sich — wie mit den Kohlenwasserstoffen $Є_nH_{2n}$ (§. 154) — direct mit diesen Kohlenwasserstoffen vereinigen, z. B. $Є_6H_6Cl_6$ und $Є_6H_6Br_6$, und die Verbindungen zerfallen

bei der Destillation mit Alkalien in Chlor- oder Bromwasserstoffsäure und die Producte $\text{Є}_6\text{H}_3\text{Cl}_3$ und $\text{Є}_6\text{H}_3\text{Br}_3$. Ausserdem sind aber noch zahlreiche Chlorsubstitute und Verbindungen derselben mit Chlor bekannt; man stellt sie dar durch Destillation der Kohlenwasserstoffe im Chlorstrom oder durch Einleiten von Chlor im zerstreuten Lichte oder im Sonnenlichte in den Kohlenwasserstoff, oder indem man (Church, Jahresber. 1859, 454) in einem Kolben chromsaures Kalium und Salzsäure bis zur beginnenden Chlorentwickelung erhitzt und dann den Kohlenwasserstoff auf die Oberfläche giesst. Vielleicht gelingt es aus diesen Substituten durch Behandlung mit Silbersalzen oder Natriumalkoholaten zusammengesetzte Aether oder Doppeläther von ein- und mehrsäurigen Alkoholen zu bekommen, bis jetzt ist nur von dem ersten Chlorsubstitut des Toluols, $\text{Є}_7\text{H}_7\text{Cl}$, nachgewiesen, dass es mit dem Benzylchlorür (Cannizzaro) und von dem zweiten Chlorsubstitut des Toluols, $\text{Є}_7\text{H}_6\text{Cl}_2$, dass es mit dem aus Bittermandelöl erhaltenen Chlorbenzol (Beilstein) identisch ist.

Schwefelsäureanhydrid vereinigt sich mit den Kohlenwasserstoffen in mehreren Verhältnissen, wobei auch Abscheidung von Wasser stattfinden kann; die folgenden Gleichungen geben ein Bild dieser Reactionen:

$$1.\quad 2\,\text{Є}_6\text{H}_6 + \overset{''}{\text{S}}\Theta_2,\Theta = \left.\begin{matrix}\text{Є}_6\text{H}_5\\ \overset{''}{\text{S}}\Theta_2\\ \text{Є}_6\text{H}_5\end{matrix}\right\} + \text{H}_2\Theta.$$

Benzol. — Sulfobenzid (neutrale Verbindung).

$$2.\quad \text{Є}_6\text{H}_6 + \text{S}\Theta_2,\Theta = \left.\begin{matrix}\text{Є}_6\text{H}_5\\ \overset{''}{\text{S}}\Theta_2\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\Theta.$$

Benzol. — Sulfobenzolsäure (einbasische Säure).

$$3.\quad \text{Є}_6\text{H}_6 + 2\,\overset{''}{\text{S}}\Theta_2,\Theta = \left.\begin{matrix}\text{Є}_6\text{H}_4\\ \overset{''}{\text{S}}\Theta_2\\ \overset{''}{\text{S}}\Theta_2\\ \text{H}_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta.\\ \Theta\end{matrix}$$

Benzol. — Disulfobenzolsäure (zweibasische Säure).

Letztere Säure bildet sich auch unter Kohlensäureentwickelung beim Erhitzen der Sulfobenzoesäure mit Schwefelsäureanhydrid:

$$\left.\begin{matrix}\overset{''}{\text{Є}_6}\text{H}_4\\ \overset{''}{\text{Є}}\Theta\\ \overset{''}{\text{S}}\Theta_2\\ \text{H}_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta\\ \Theta\end{matrix} + \text{S}\Theta_2,\Theta = \left.\begin{matrix}\overset{''}{\text{Є}_6}\text{H}_4\\ \overset{''}{\text{S}}\Theta_2\\ \overset{''}{\text{S}}\Theta_2\\ \text{H}_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta\\ \Theta\end{matrix} + \text{Є}\Theta_2.$$

Sulfobenzoesäure. — Disulfobenzolsäure.

Der Sulfobenzoesäure und Disulfobenzolsäure entsprechende Säuren in der Gruppe der fetten Verbindungen sind die Sulfoessigsäure und Disulfometholsäure (S. 316).

Die Sulfobenzolsäure kann betrachtet werden als Benzoesäure, in welcher $C''O$ durch $S''O$ ersetzt ist:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C''O \\ H \end{matrix}\right\} O, \qquad \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ S''O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O.$$

Benzoesäure. Sulfobenzolsäure.

Sehr bemerkenswerth für die Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n-6}$ ist der Umstand, dass ihre Derivate bald der Phenylalkoholreihe, bald der Benzylalkoholreihe angehören, dass man also das Toluol z. B. ebenso wohl Cressylwasserstoff, als auch Benzylwasserstoff nennen kann.

§. 415. Benzol, Benzin, $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\}$. — Es wurde 1825 von Faraday (Schweigg. Journ. 47, 340 und 441) aus der Flüssigkeit abgeschieden, welche sich bei einem Druck von 30 Atmosphären aus dem Oelgase (das beim Durchleiten von fettem Oel durch schwach glühende eiserne Röhren gewonnen wird) absetzt; wird dieses Oel der Destillation unterworfen, so verflüchtigt sich zuerst Butylen (S. 330) und aus dem bei etwa 85° siedenden Rückstand krystallisirt beim Erkalten auf — 18° das Benzol. Es findet sich ferner in den Producten der trocknen Destillation der Steinkohlen (Hofmann, Ann. 55, 200. Mansfield, Ann. 69, 162) und tritt auf, wenn die Dämpfe des Alkohols oder der Essigsäure durch ein rothglühendes mit Bimsteinstücken gefülltes Porzellanrohr geleitet werden (Berthelot, Ann. 81, 108). — Benzoesäure liefert Benzol beim Leiten ihrer Dämpfe durch ein glühendes Rohr oder beim Erhitzen mit überschüssigem Kalk (Mitscherlich, Ann. 9, 39); Phtalsäure mit Kalk erhitzt giebt gleichfalls Benzol (Marignac, Ann. 42, 217) und es findet sich unter den Producten der trocknen Destillation der Chinasäure (Wöhler, Ann. 51, 147).

Leichtes Steinkohlentheeröl — das bei der Destillation des Steinkohlentheers zuerst übergehende und auf Wasser schwimmende Oel — wird mit verdünnter Schwefelsäure, Wasser, verdünnter Potaschelösung und wieder Wasser gewaschen und der fractionirten Destillation unterworfen, indem man von 5° zu 5° die Vorlage wechselt. Die einzelnen auf diese Weise gewonnenen Destillate unterwirft man auf gleiche Weise der fractionirten Destillation und gewinnt so nach zehn Destillationen der ganzen Menge vorzugsweise Producte, deren Siedepunkte zwischen 60° und 70°, 80° und 85°, 110° und 115°, 140° und 145°, 170° und 175° liegen; die zwischen diesen Siedepunkten übergegangenen Flüssigkeiten sind in weit geringerer Menge vorhanden und die über 190° übergehenden, welche viel Naphtalin enthalten, sind noch nicht weiter untersucht.

Das Oel zwischen 60° und 70° siedend tritt in geringer Menge auf, riecht lauchartig und verbindet sich mit concentrirter Schwefelsäure, aus welcher Verbindung Wasser eine feste, aromatisch riechende Substanz abscheidet. Eine ausführliche Untersuchung dieses Oels ist noch nicht ausgeführt.

Das zwischen 80° und 85° (und etwas unter 80° und über 85°) übergegangene Oel besteht grösstentheils aus Benzol; es wird auf — 5° oder darunter

abgekühlt, wobei das Benzol erstarrt und durch Abpressen von den flüssigen fremden Bestandtheilen befreit wird; das wieder geschmolzene Benzol wird noch einige Mal zum Erstarren gebracht und wieder geschmolzen, bis es etwas über 0° fest wird und bei 80° siedet.

Das Oel des leichten Steinkohlentheeröls vom Siedepunkt 110° bis 115° ist grösstentheils Toluol, vom Siedepunkt 140° bis 145° Cumol, vom Siedepunkt 170° bis 175° Cymen (Mansfield l. c.).

Nach Church (Jahresber. 1859, 453) soll man das käufliche Benzol in wenig rauchender Schwefelsäure lösen, die Lösung einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzen, nach dem Abkühlen mit Wasser verdünnen, mit Ammoniak schwach übersättigen, im Wasserbade zur Trockne eindampfen dann dem Rückstand mit Alkohol sulfobenzolsaures Ammonium entziehen und dieses der trocknen Destillation unterwerfen, wobei Benzol übergeht, das nach der Behandlung mit starker Kalilauge und Rectification rein ist.

Man destillirt ein Gemenge von 1 Th. Benzoesäure mit 3 Th. gelöschtem Kalk, hebt das auf dem übergegangenen Wasser schwimmende Oel ab und rectificirt es nach dem Schütteln mit Kali (Mitscherlich l. c.).

Das Benzol ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche eigenthümlich etwas nach bitteren Mandeln riecht, bei 0° krystallisirt, bei 5°,5 wieder schmilzt und bei 80° siedet; das spec. Gew. ist bei 0° = 0,8991. Es löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether und löst selbst Phosphor, Schwefel, Jod, flüchtige und fette Oele, Wachs, Kautschuk, Gutta Percha, mehrere Harze und einige Alkaloide.

Um das Benzol nachzuweisen, z. B. in den Producten der trocknen Destillation organischer Verbindungen, mischt man diese mit etwas rauchender Salpetersäure, setzt zur strohgelb gewordenen Flüssigkeit Wasser, schüttelt dann mit Aether, vermischt die abgegossene ätherische Lösung mit Weingeist und Salzsäure und wirft einige Körnchen Zink hinein, welches das Nitrobenzol in Anilin verwandelt; um letzteres abzuscheiden setzt man Kali hinzu, schüttelt wieder mit Aether, verdunstet von dieser ätherischen Lösung einen Tropfen auf einem Uhrschälchen und versetzt endlich mit einer Chlorkalklösung, worauf bei Anwesenheit des Anilins purpurviolette Wolken erscheinen (Hofmann, Ann. 55, 202).

Das Benzol brennt mit hell glänzender, stark russender Flamme, und Luft, die man durch Benzol leitet und aus einem Brenner ausströmen lässt, brennt nach dem Anzünden wie Leuchtgas. — Chlor und Brom bilden mit dem Benzol im Sonnenlicht Benzolchlorür — $C_6H_6Cl_6$ — oder Benzolbromür — $C_6H_6Br_6$ —, Salpetersäure verwandelt es in Nitrobenzol, bei sehr lang dauerndem Kochen oder beim Erhitzen mit Schwefelsäure und Salpetersäure in Binitrobenzol; concentrirte Schwefelsäure erzeugt Sulfobenzolsäure und Schwefelsäureanhydrid diese Säure zugleich mit Sulfobenzid.

Eine in der Siedhitze gesättigte Lösung von Pikrinsäure in Benzol setzt beim Erkalten hellgelbe, glänzende Krystalle — $C_6H_6, C_6H_3(NO_2)_3O$ — ab, die an der Luft undurchsichtig werden und Benzol verlieren, zwischen 85° und 90° zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen, sich ohne Zersetzung in Alkohol und Aether lösen, von Wasser aber zersetzt werden (Fritzsche, Ann. 109, 247).

Benzolchlorür, $C_6H_6Cl_6$ (Mitscherlich, Ann. 16, 172. Peligot, Ann. de Chim. et de Phys. 56, 66. Laurent, Ann. 23, 68). — In eine

grosse etwas Benzin enthaltende Flasche leitet man im Sonnenlichte Chlor, wäscht die nach einiger Zeit gebildeten Krystalle mit wenig Aether und krystallisirt sie aus heissem Weingeist um. — Glänzende Blätter oder Säulen, bei 132° schmelzend und bei 288° unter theilweiser Zersetzung in Salzsäure und Trichlorbenzol destillirend; mit Barythydrat destillirt zerfällt das Benzolchlorür vollständig in Salzsäure und Trichlorbenzol. Es löst sich nicht in Wasser, wenig in kaltem, leicht in heissem Weingeist und auch in Aether. — Das Trichlorbenzol, $Є_6 H_3 Cl_3$, ist ein farbloses, bei 210° siedendes Oel von 1,457 spec. Gew. bei 7°, es löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Benzolbromür, $Є_6 H_6 Br_6$. — Wird wie das Benzolchlorür bei Einwirkung des Broms auf Benzol im Sonnenlicht gewonnen und ist ein weisses Pulver, das aus der ätherischen Lösung in mikroskopischen Säulen anschiesst, sich wenig in Aether und Weingeist löst, beim Erhitzen schmilzt und sich theilweise unzersetzt verflüchtigt. Bei der Destillation mit Barythydrat liefert es Tribrombenzol, $Є_6 H_3 Br_3$, welches leicht schmelzbare, seideglänzende Nadeln bildet, die sich leicht in Weingeist und Aether lösen.

Brombenzol, $Є_6 H_5 Br$, bildet sich, wenn man Bromdampf zu siedendem Benzol treten lässt. Es ist eine farblose, dem Benzol ähnlich riechende, bei 150° siedende, bei —20° noch nicht fest werdende Flüssigkeit, auf welche essigsaures Silber bei 200° kaum einwirkt. Mit rauchender Salpetersäure erwärmt liefert sie bei 90° schmelzbare und unzersetzt flüchtige Krystalle von Nitrobrombenzol, $Є_6 H_4 Br(NΘ_2)$; in rauchender Schwefelsäure löst sie sich und giebt beim Stehen an der Luft zerfliessliche Krystalle von Sulfobrombenzolsäure. — Bibrombenzol, $Є_6 H_4 Br_2$, entsteht bei Einwirkung von überschüssigem Brom auf Brombenzol; es krystallisirt in schönen Prismen, schmilzt bei 89°, destillirt unzersetzt bei 219° und wirkt auf essigsaures Silber sehr langsam ein, wobei vielleicht $\left.\begin{matrix} Є_6 H_4'' \\ (Є_2 H_3 Θ)_2 \end{matrix}\right\} Θ_2$ entsteht (Couper, Ann. 104, 225).

Nitrobenzol, $Є_6 H_5 (NΘ_2)$. — Es wurde 1834 von Mitscherlich (Ann. 12, 305) aus Benzol mit Salpetersäure dargestellt und bildet sich auch beim Erhitzen der nitrobenzoesauren Salze, sowie bei der Destillation des Harzes, welches beim Eindampfen des Terpentinöls mit Salpetersäure entsteht. — In erwärmte rauchende Salpetersäure trägt man Benzol in kleinen Portionen, verdünnt mit Wasser und wäscht das sich abscheidende Nitrobenzol mit Wasser.

Das Nitrobenzol ist eine gelbliche, nach Bittermandelöl riechende Flüssigkeit, von 1,2002 spec. Gew. bei 0°, die bei + 3° zu Nadeln erstarrt, bei 219° bis 220° siedet, sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist, Aether und erwärmter concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure löst. — Von Chlor und Brom wird es bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert, aber in Dampfform mit Chlor durch ein heisses Rohr geleitet zersetzt es sich unter Salzsäureentwickelung. Beim Kochen

mit rauchender Salpetersäure verwandelt es sich in Binitrobenzol, beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure wird unter starker Färbung schweflige Säure entwickelt. Reducirende Substanzen — weingeistiges Schwefelammonium, Zink und Salzsäure, Eisenfeile und Essigsäure, arsenige Säure und Kalilauge — verwandeln das Nitrobenzol in Anilin; dasselbe entsteht beim Erhitzen seiner weingeistigen Lösung mit Schwefelkohlenstoff auf 160°. — Schwefligsaures Ammonium scheint es in Thiobenzolsäure zu verwandeln. — Beim Kochen mit weingeistigem Kali entsteht Azoxybenzid, $C_{12}H_{10}N_2O$, bei der Destillation des Nitrobenzols mit dem weingeistigen Kali geht zuletzt Azobenzid, $C_{12}H_{10}N_2$, über; auch der Weingeist erleidet bei dieser Reaction Zersetzung, indem Oxalsäure entsteht.

Binitrobenzol, $C_6H_4(NO_2)_2$. — Es wurde 1842 von Deville (Journ. f. prakt. Chem. 25, 351) bei anhaltendem Kochen des Benzols mit rauchender Salpetersäure gewonnen, später von Muspratt und Hofmann (Ann. 57, 214) aus Benzol und einer Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure erhalten. — Man giesst das Benzol tropfenweise in eine Mischung von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure, so lange es sich noch mit derselben mischt, und erhitzt einige Minuten zum Sieden; beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei, der mit Wasser gewaschen und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt wird. — Das Binitrobenzol krystallisirt aus Weingeist in glänzenden langen Nadeln, die bei 85°,5 schmelzen, bei 83°,5 wieder erstarren, aus kochendem Wasser — in dem sie nur wenig löslich sind — in langen biegsamen Nadeln, die bei 88° schmelzen, bei 86° wieder erstarren. — Schwefelammonium oder Eisenfeile und Essigsäure bilden aus ihm Nitranilin, schwefligsaures Ammonium erzeugt Bithiobenzolsäure.

Wird in eine kalt gesättigte alkoholische Lösung des Binitrobenzols ein Zinkblech gestellt und allmälig starke Salzsäure hinzugefügt, so hört die anfangs eintretende Wasserstoffentwickelung bald auf und die Flüssigkeit färbt sich vom Zink aus carminroth; nach vollendeter Einwirkung fällt bei Neutralisation mit einem Alkali dunkel gefärbtes Zinkoxydhydrat, das mit starkem Alkohol ausgezogen wird, worauf man die Lösung eindampft; der Rückstand ist nach dem Waschen mit Wasser, nochmaligem Auflösen in Alkohol und Eindampfen der Lösung eine glänzend schwarze, spröde Substanz, die Nitrosophenylin genannt ist. Sie schmilzt beim Erhitzen und zersetzt sich dann, löst sich schwer in Benzol, leicht mit rother Farbe in Alkohol und Säuren, wird durch Alkalien aus der Lösung in Säuren wieder gefällt und soll die Zusammensetzung $C_6H_6N_2O$
$$\left(\left.\begin{matrix}C_6H_4(NO)\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N?\right)$$
besitzen; mit Natronkalk erhitzt entweicht aller Stickstoff als Anilin und Ammoniak. Längere Zeit der Einwirkung des Wasserstoffs im Entstehungszustand ausgesetzt wird das Nitrosophenylin zu einer farblosen, sauerstofffreien Substanz (Church und Perkin, Jahresber. 1856, 607).

§. 416. Die aus dem Nitrobenzol bei Behandlung mit weingeistigem Kali entstehenden Verbindungen, Azoxybenzid und Azobenzid, sind noch nicht so weit untersucht, dass sich über ihre Constitution mit Sicherheit etwas feststellen liesse, auch stehen sie bis jetzt so isolirt, dass wir bei ihnen einen Schluss nach Analogie nicht in Anwendung bringen können. Sie entstehen durch Zusammenlagerung zweier Mole-

cüle Nitrobenzol unter Abgabe von Sauerstoff, der wahrscheinlich zur Oxydation des Weingeistes verwandt wird (oder nach Gerhardt und Laurent [Ann. 75, 71] mit einem anderen Theil Nitrobenzol eine eigenthümliche schwarze Säure bildet):

$$2\,Є_6H_5(NΘ_2) - Θ_3 = \underset{\text{Azoxybenzid.}}{Є_{12}H_{10}N_2Θ.}$$

$$2\,Є_6H_5(NΘ_2) - Θ_4 = \underset{\text{Azobenzid.}}{Є_{12}H_{10}N_2.}$$

Besonders interessant ist ihre Umwandlung in eine Basis, das Benzidin, durch Behandlung mit Schwefelammonium. Für das Benzidin hat Hofmann in neuester Zeit (Ann. 115, 362) die rationelle Formel $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{Є_{12}}H_8\\ H_2\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2$ ermittelt; dieses entsteht aus dem Azoxybenzid durch Substitution des Θ durch eine äquivalente Menge H, aus dem Azobenzid durch Hinzutritt von 2 At. H, welches Verhältniss die folgenden Formeln verdeutlichen:

$$\underset{\text{Azoxybenzid.}}{\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{Є_{12}}H_8\\ H_2\\ Θ\end{matrix}\right\}N_2,}\qquad \underset{\text{Azobenzid.}}{\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{Є_{12}}H_8\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2,}\qquad \underset{\text{Benzidin.}}{\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{Є_{12}}H_8\\ H_2\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2.}$$

Azoxybenzid, $Є_{12}H_{10}N_2Θ$. — Es wurde 1845 von Zinin (Journ. f. prakt. Chem. 36, 98) entdeckt. — Zu einer Lösung von 1 Th. Nitrobenzol in 10 Th. Weingeist fügt man 1 Th. gepulvertes Kalihydrat, kocht, nachdem die von selbst eintretende Erhitzung nachgelassen hat, noch einige Minuten, und destillirt, nachdem das beim Erkalten sich abscheidende Azoxybenzid entfernt ist, bis sich die Flüssigkeit in zwei Schichten theilt, von welcher die obere abgegossen und gewaschen wird, worauf sie nach einigen Stunden zu einer Krystallmasse erstarrt; die Krystalle werden abgepresst, aus Weingeist und Aether umkrystallisirt und auch wohl zur rascheren Reinigung in heisser, weingeistiger Lösung mit Chlor behandelt. — Das Azoxybenzid krystallisirt in gelben, glänzenden, oft zolllangen Nadeln, ist leicht zerreiblich, unlöslich in Wasser, Alkalien und verdünnter Schwefelsäure, leicht löslich in Weingeist und Aether, schmilzt bei 36⁰, liefert bei der Destillation erst Anilin, dann Azobenzid und hinterlässt einen aufgeblähten, kohligen Rückstand. — Während nach Gerhardt und Laurent (l. c.) Brom ein Substitutionsproduct aus dem Azoxybenzid ($Є_{12}H_9BrN_2Θ$?) bildet, soll es nach Zinin von Chlor im geschmolzenen Zustande und in weingeistiger Lösung nicht verändert werden. — Concentrirte Schwefelsäure löst es und Wasser scheidet es zum Theil unverändert aus der Lösung ab. — Von Schwefelwasserstoff wird es in Benzidin verwandelt. Beim Kochen mit Salpetersäure entsteht nach Gerhardt und Laurent Nitro-Azoxybenzid, nach Zinin (l. c. und Ann. 114, 217) diese Verbindung zugleich mit einer isomerischen, Isonitro-Azoxybenzid.

Nitro-Azoxybenzid, $Є_{12}H_9(NΘ_2)N_2Θ$. — 1 Th. Azoxybenzid wird mit 5 Th. Salpetersäure von 1,45 spec. Gew. vorsichtig erhitzt und sobald die Reaction eintritt gut abgekühlt; der beim Erkalten sich bildende Kry-

stallbrei wird mit Wasser ausgewaschen und mehreremal mit geringen Mengen Alkohol (jedesmal das Vierfache vom angewandten Azoxybenzid) ausgekocht, worin sich vorzüglich das leicht löslichere Isonitro-Azoxybenzid löst, das von dem Nitro-Azoxybenzid durch Krystallisation getrennt werden muss; von ersterem erhält man etwa 25 Proc., von letzterem 75 Proc. — Das Nitro-Azoxybenzid löst sich schwer in Alkohol und Aether, und setzt sich daraus in haarförmigen, glanzlosen Krystallen ab, aus Salpetersäure in gelben Nadeln; es schmilzt bei 153°. Es wird von weingeistiger Kalilauge leicht mit rothbrauner Farbe gelöst und Wasser fällt aus dieser Lösung ein gelblichrothes, in Weingeist und Aether fast unlösliches, aus kochendem Terpentinöl sich krystallinisch abscheidendes Pulver. Weingeistiges Schwefelammonium verwandelt es unter Abscheidung von 3 S in eine in Wasser, Alkohol und Benzol leicht lösliche, gut krystallisirende Base.

Isonitro-Azoxybenzid, $C_{12}H_9(NO_2)N_2O$. — Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus kleinen Mengen starken Alkohols ist es rein und gleicht in Farbe und Ansehen dem Azoxybenzid, schmilzt bei 49°, scheidet sich aus einer Lösung in verdünntem Alkohol zum Theil als Oel ab, das bald erstarrt, löst sich sehr leicht in Aether und Benzol und kann daraus bei freiwilligem Verdunsten in zolllangen Prismen erhalten werden, fängt beim Erhitzen in einer Retorte an zu kochen und zersetzt sich dann plötzlich mit schwacher Verpuffung. — Mit weingeistigem Kali übergossen schmilzt das Isonitro-Azoxybenzid, löst sich beim Kochen und setzt bei anhaltendem Kochen eine braune theerartige Masse ab, welche nach einiger Zeit erstarrt und bei der Destillation eine orangefarbene, krystallinische Masse liefert. — Schwefelammonium wirkt auf ungewöhnliche Weise ein, indem nur 2 O dem Isonitro-Azoxybenzid entzogen werden und ein mit Säuren keine Verbindung eingehender Körper, $C_{12}H_9N_3O$, entsteht; er krystallisirt aus starkem Alkohol in langen gelblichen Nadeln, aus schwachem Alkohol in schmalen Blättern, löst sich nicht in Wasser, leicht in Aether, schmilzt bei 85° und giebt in höherer Temperatur ein krystallinisch erstarrendes Destillat.

Azobenzid, $C_{12}H_{10}N_2$. — Es wurde 1834 von Mitscherlich (Ann. 12, 311) bei der Destillation des Nitrobenzols mit weingeistigem Kali entdeckt, von Zinin (l. c.) zugleich mit Anilin bei der Destillation des Azoxybenzids und von Noad (Ann. 98, 253) bei der Destillation des Nitrobenzols mit Eisen und Essigsäure. — Man destillirt 3 Th. Eisen, 1 Th. Nitrobenzol und 1 Th. Essigsäure; zuerst geht Anilin über, zuletzt — etwa ein Drittel des Nitrobenzols — das Azobenzid, das mit Salzsäure und Wasser gewaschen und aus Weingeist umkrystallisirt wird. — Grosse rothe Krystalle, bei 65° schmelzend, bei 293° unzersetzt siedend, leicht in Weingeist und Aether, nicht in Wasser, den verdünnten Säuren und Alkalien löslich. — Es liefert bei Behandlung mit Salpetersäure zwei Nitrosubstitutionsproducte und wird von Schwefelammonium oder schwefliger Säure in Benzidin verwandelt.

Nitrazobenzid, $C_{12}H_9(NO_2)N_2$, und Binitrazobenzid, $C_{12}H_8(NO_2)_2N_2$, wurde schon von Zinin beobachtet, jedoch erst von

Gerhardt und Laurent (Ann. 75, 73) analysirt. — Zur Darstellung der ersten Verbindung erwärmt man gelinde das Azobenzid mit rauchender Salpetersäure, bis Einwirkung stattfindet, wäscht die nach dem Erkalten sich abscheidenden Nadeln mit Wasser und reinigt durch Umkrystallisiren aus Alkohol. — Sie besitzen eine gelbe Farbe, schmelzen beim Erhitzen und liefern bei Behandlung mit reducirenden Substanzen eine Base. — Das Binitrazobenzid bildet sich aus dem Azobenzid beim einige Minuten dauernden Erwärmen mit rauchender Salpetersäure. — Es krystallisirt in orangefarbenen Nadeln, schmilzt beim Erhitzen zu einer blutrothen Flüssigkeit und löst sich schwierig in Alkohol und Aether. — Von weingeistigem Schwefelammonium wird es in eine gelb gefärbte krystallisirende Basis, Diphänin, $C_{12}H_{12}N_4$, verwandelt, welche sich in Salzsäure und Salpetersäure mit rother Farbe löst und deren salzsaure Lösung mit Platinchlorid einen schön carminrothen Niederschlag — $C_{12}H_{12}N_4, 2HCl, 2PtCl_2$ — liefert.

Benzidin, $\left.\begin{matrix} C_{12}''H_8 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$. — Von Zinin 1845 (Journ. f. prakt. Chem. 36, 93) entdeckt und später namentlich von P. M. Hofmann (Ann. 115, 362) untersucht. Es entsteht aus Azobenzid und Azoxybenzid bei Einwirkung des weingeistigen Schwefelammoniums. — Man leitet in die weingeistige mit Ammoniak vermischte Lösung des Azobenzids Schwefelwasserstoff, kocht und giesst vom abgeschiedenen Schwefel ab; beim Erkalten setzen sich Blätter von unreinem Benzidin ab, das in kochendem Weingeist gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure als schwefelsaures Salz gefällt wird; diese löst man in kochendem verdünntem Ammoniak, woraus sich beim Erkalten das Benzidin abscheidet. — Schneeweisse, silberglänzende Schuppen, die bei 108° schmelzen, sich wenig in kaltem, reichlich in heissem Wasser, in Alkohol und Aether lösen. Das Benzidin kommt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in's Kochen und sublimirt zum Theil unzersetzt, wird von Chlor und Salpetersäure zersetzt und beim Erwärmen im Untersalpetersäuredampf (aus Stärke und Salpetersäure erhalten) in Azobenzid verwandelt. — Salzsaures Benzidin, $C_{12}H_{12}N_2, 2HCl$, krystallisirt in weissen rhombischen Blättchen, löst sich leicht in Wasser und Weingeist, wenig in Aether und giebt mit Platinchlorid einen gelben, krystallinischen Niederschlag, $C_{12}H_{12}N_2, 2HCl, 2PtCl_2$. — Schwefelsaures Benzidin, $C_{12}H_{12}N_2, SH_2O_4$, ist ein weisser, in Wasser und Weingeist kaum löslicher krystallinischer Niederschlag.

Jodäthyl wirkt rasch auf Benzidin bei Gegenwart von Alkohol ein; nach zweistündigem Erhitzen auf 100° ist krystallisirtes, jodwasserstoffsaures Diäthylbenzidin entstanden, dessen Lösung mit Ammoniak einen krystallinischen, bei 65° schmelzenden Niederschlag von Diäthylbenzidin, $\left.\begin{matrix} C_{12}''H_8 \\ (C_2H_5)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$, giebt. Dieses liefert mit Jodäthyl das Jodwasserstoffsalz des Teträthylbenzidins, $\left.\begin{matrix} C_{12}''H_8 \\ (C_2H_5)_2 \\ (C_2H_5)_2 \end{matrix}\right\} N_2$, dessen mit Ammoniak abgeschiedene Basis gut krystallisirt und bei 85° schmilzt. Jodäthyl wirkt auf die Nitrilbasis nur langsam ein, aber mit Jodme-

thyl entsteht eine Ammoniumbasis, $\left.\begin{array}{r}Є_{12}H_8\\(Є_2H_5)_2\\(Є_2H_5)_2\\(ЄH_3)_2\end{array}\right\}N_2$; sie kann aus dem Jodür nicht durch Ammoniak in Freiheit gesetzt werden, sondern nur mit Silberoxyd und bleibt beim Verdunsten des Filtrats mit allen für die Ammoniumbasen charakteristischen Eigenschaften zurück.

§. 417. **Bithiobenzolsäure**, $Є_6H_8N_2S_2Θ_6$ $\left(\begin{array}{r}\left.\begin{array}{r}Є_6''H_4\\H_2\end{array}\right\}N_2\\\left.\begin{array}{r}(S''Θ_2)_2\\H_2\end{array}\right\}Θ_2\end{array}\right)$

(Hilkenkamp, Ann. 95, 86). — Das Ammoniumsalz bildet sich bei Einwirkung des schwefligsauren Ammoniums auf Binitrobenzol:

$$\left.\begin{array}{r}Є_6H_4\\(NΘ_2)_2\end{array}\right\} + 2\left(\left.\begin{array}{r}SΘ\\(NH_4)_2\end{array}\right\}Θ_2\right) = \begin{array}{r}\left.\begin{array}{r}Є_6''H_4\\H_2\end{array}\right\}N_2\\\left.\begin{array}{r}(S''Θ_2)_2\\(NH_4)_2\end{array}\right\}Θ_2\end{array} + 2NH_3 + 2Θ.$$

Binitro-benzol.	Schwefligsaures Ammonium.	Bithiobenzol-saures Ammonium.

Der bei dieser Reaction auftretende Sauerstoff verwandelt einen Theil des schwefligsauren Ammoniums in schwefelsaures Salz.

80 Gr. Nitrobenzol, dem Binitrobenzol beigemengt war, wurden mit 340 Gr. trocknem, schwefligsaurem Ammonium, einem Liter absolutem Alkohol und etwas festem, kohlensaurem Ammonium 8 bis 10 Stunden im Wasserbade zum Sieden erhitzt und das Destillat von Zeit zu Zeit zurückgegossen, damit die Flüssigkeit keine saure Reaction annahm, welche das Misslingen der beabsichtigten Zersetzung zur Folge hat. Nach 24 bis 48 Stunden wurde die vom schwefligsauren Ammonium abfiltrirte Flüssigkeit langsam zur öligen Consistenz verdunstet (wobei mit kohlensaurem Ammonium fortwährend für alkalische Reaction gesorgt wurde) und dann zur Krystallisation hingestellt. Es schieden sich viele weiche Blättchen und feine harte Nadeln ab. Die weichen Blättchen waren so zerfliesslich, dass es nicht gelang sie zu isoliren, aber sehr wahrscheinlich bestanden sie aus thiobenzolsaurem Ammonium $\left(\begin{array}{r}\left.\begin{array}{r}Є_6H_5\\H\end{array}\right\}N\\\left.\begin{array}{r}S''Θ_2\\NH_4\end{array}\right\}Θ\end{array}\right)$; die harten Krystalle sind bithiobenzolsaures Ammonium.

Die Bithiobenzolsäure lässt sich nicht aus ihren Salzen abscheiden; versetzt man ein Salz mit einer Säure, so fällt Chlorbarium aus der Lösung schwefelsaures Barium. — **Bithiobenzolsaures Ammonium**, $Є_6H_6(NH_4)_2S_2Θ_6$. Es ist in Wasser und Weingeist sehr leicht, in absolutem Alkohol schwierig, in Aether nicht löslich, verkohlt bei dem Erhitzen auf dem Platinblech ohne vorher zu schmelzen und entwickelt den Geruch nach schwefliger Säure. Die wässrige Lösung reagirt schwach sauer, giebt mit salpetersaurem Silber nach einiger Zeit einen Niederschlag von metallischem Silber und scheidet in der Siedhitze aus Sublimat Calomel, aus Eisenchlorid einen gelben Niederschlag ab. Die Lösungen von schwefelsaurem Kupfer und Kupferchlorid werden schon in der Kälte grün gefärbt. Concentrirte Schwefelsäure und Salzsäure sind in der Kälte ohne Einwirkung, beim Erwärmen entwickelt sich ein stechendes Gas und ein eigenthümlich süsser Geruch, aber keine schweflige

Säure. Chlor scheidet Chloranil aus. — Das Bariumsalz, $C_6H_6Ba_2N_2S_2O_6$, erhält man beim Abdampfen der wässrigen Lösung in krystallinischen Krusten, die in Wasser leicht, in Weingeist und Aether nicht löslich sind.

§. 418. Parabenzol, C_6H_6 (Church, Ann. 104, 111). — Im leichten Steinkohlentheeröl findet sich dieser mit dem Benzol isomerische Kohlenwasserstoff, der constant bei 97⁰,5 siedet, bei — 20⁰ nicht fest wird und lauchartig, unangenehmer als reines Benzol riecht. Salpetersäure verwandelt ihn in Nitroverbindungen, die identisch mit dem Nitrobenzol und Binitrobenzol (aus bei 80⁰ siedendem Benzol dargestellt) zu sein scheinen; beim Stehen mit rauchender Schwefelsäure bildet sich eine mit der gewöhnlichen Sulfobenzolsäure zwar isomere, jedoch in einigen Eigenschaften abweichende Säure.

§. 419. Toluol, $\left.\begin{matrix}C_7H_7\\H\end{matrix}\right\}$. — Es wurde 1837 von Pelletier und Walter (Pogg. Ann. 44, 81) unter den Destillationsproducten des Harzes von Pinus maritima aufgefunden und Retinaphta genannt, bildet sich auch bei der Destillation anderer Harze, des Tolubalsams (Deville, Ann. 27, 636), des Drachenbluts (Glenard und Boudault, Journ. f. prakt. Chem. 33, 459), bei der Destillation des Holzes (Völkel, Ann. 86, 334) und der Steinkohlen (Mansfield, Ann. 69, 179), beim Erhitzen der Toluylsäure mit überschüssigem Kalk (Noad, Ann. 63, 305) und des Benzylalkohols mit Kali (Cannizzaro, Ann. 90, 252).

Zur Darstellung aus dem Steinkohlentheeröl verfährt man wie beim Benzol angegeben ist. — Tolubalsam wird durch Auskochen mit Sodalösung von Zimmtsäure befreit, der Rückstand in Natronlauge gelöst und destillirt; das mit dem Wasser übergehende Toluol wird entwässert und rectificirt (E. Kopp, Ann. 64, 372). Drachenblut liefert bei trockner Destillation ein Oel, aus dem bei 180⁰ ein Gemenge von Toluol und Styrol übergeht, die durch fractionirte Destillation getrennt werden (Glenard und Boudault l. c.). Benzylalkohol wird mit concentrirtem weingeistigem Kali in einem Apparat destillirt, der das Zurückfliessen der weniger flüchtigen Dämpfe gestattet; wenn der Rückstand durch Verdampfung des Weingeistes fest geworden ist, verflüchtigen sich Toluol und Benzylalkohol, die man durch fractionirte Destillation und Behandlung des niedrigst Siedenden mit concentrirter Schwefelsäure zur Verharzung des Benzylalkohols trennt.

Das Toluol ist ein dünnflüssiges, stark lichtbrechendes Liquidum, von angenehmem dem Benzol ähnlichem Geruch und 0,86 spec. Gew.; es wird bei — 20⁰ nicht fest und siedet bei 103⁰,7; in Wasser ist es nicht, in Weingeist wenig, in Aether leichter löslich.

Das Toluol liefert bei vierzehntägiger Digestion mit Natrium in verschlossenen Gefässen zwei Körper, die bei 97⁰ und 114⁰ sieden; erhitzt man es mit Natrium so, dass die Gefässwand über dem Toluol über den Siedepunkt des letzteren erhitzt wird, so erleidet es eine theilweise Oxydation (Church, Journ. f. prakt. Chem. 65, 383). — Bei mehrmaliger Destillation des Toluols in trocknem Chlorgas entsteht Chlortoluol, C_7H_7Cl (Cannizzaro, Ann. 96, 246), oder wenn man Toluol 8 Tage mit überschüssigem Chlor in Berührung lässt, geht bei der Destillation zuerst Chlortoluol über, später zersetzt sich der Rückstand

unter Entwickelung von Salzsäure (Deville, Journ. f. prakt. Chem. 25, 344). Dieses Chlortoluol ist identisch mit dem Benzylchlorür (§. 413). Durch Behandeln des Toluols mit Chlorgas im zerstreuten Licht und bei gewöhnlicher Temperatur bildet sich zweifach gechlortes Toluol, $C_7H_6Cl_2$, welches durch fractionirte Destillation (Siedepunkt 200° bis 206°) abgeschieden wird; es ist identisch mit dem Chlorbenzol (Beilstein, Ann. 116, 336. Pelletier und Walter l. c.). — Beim Einleiten von Chlor in starkem Licht (aber nicht directem Sonnenlicht), bis sich kein Chlorwasserstoff mehr entwickelt, bildet sich eine sehr flüssige, farblose Verbindung, $C_7H_6Cl_2,Cl_2$. Mit Chlor im zerstreuten Licht behandeltes Toluol setzt nach langer Zeit Krystalle ab und die davon abgepresste zähe Flüssigkeit liefert beim Erhitzen im Chlorstrome $C_7H_5Cl_3,Cl_4$, welche Verbindung in der Wärme Salzsäure entwickelt. Die erwähnten Krystalle sind nach dem Umkrystallisiren aus Aether durchsichtig und besitzen Aehnlichkeit mit der Benzoesäure, ihre Zusammensetzung ist $C_7H_6Cl_2,Cl_6$. — Werden endlich diese Krystalle mit der Flüssigkeit, aus welcher sie sich ausgeschieden hatten, wiederholt im Chlorstrome destillirt, indem man die übergegangene Flüssigkeit immer wieder zurückgiesst, so kann man sie fast vollständig in seideglänzende Krystalle verwandeln, welche aus sechsfach gechlortem Toluol, $C_7H_2Cl_6$, bestehen (Deville l. c.). — Rauchende Salpetersäure verwandelt das Toluol nach der Dauer der Einwirkung in Nitrotoluol oder Binitrotoluol. Nach Glenard und Boudault soll bei längerem Erhitzen mit rauchender Salpetersäure Nitrodracylsäure, $C_8H_6(NO_2)O_2$, sich bilden; die bis auf ein Viertel eingedampfte Flüssigkeit erstarrt zu einer Krystallmasse, die man mehrmals aus heissem Wasser umkrystallisirt. Sie schiesst in kleinen weissen, sternförmig gruppirten Nadeln an, sublimirt beim Erhitzen auf dem Platinblech, löst sich schwer in kochendem Wasser, leicht in Alkohol; das Bleisalz krystallisirt in schönen weissen Nadeln, das Silbersalz in warzenförmigen Krystallen. (Journ. f. prakt. Chem. 33, 463.) Deville erhielt beim Kochen des Toluols mit Salpetersäure eine Säure, die er für Benzoesäure hielt. — Fittig (Ann. 117, 191) bekam bei gleicher Behandlung eine farblose, in kaltem Wasser kaum, in heissem Wasser etwas mehr lösliche Säure, die daraus in äusserst kleinen Nadeln krystallisirte, beim Erhitzen schmolz und unzersetzt sublimirte. Ihre Zusammensetzung scheint $C_7H_6O_3$ zu sein, sie giebt aber mit Eisenchlorid nicht die Reaction der isomeren Salicylsäure; das Bariumsalz, $C_7H_5BaO_3$, krystallisirt in leicht löslichen Warzen; das Silbersalz, $C_7H_5AgO_3$, bildet in kaltem Wasser schwer lösliche, farblose, stark glänzende Nadeln.

Hofmann (Ann. 97, 207) stellte aus reinem Toluol mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure Benzoesäure dar. — Rauchende Schwefelsäure löst das Toluol unter Wärmeentwickelung und Bildung von Sulfotoluolsäure und geringen Mengen Sulfotoluid.

Nitrotoluol, $C_7H_7(NO_2)$ (Deville, Glenard und Boudault l. c.). — Man tropft Toluol in rauchende Salpetersäure, fällt aus der Lösung das Nitrotoluol mit Wasser und rectificirt es nach dem Trocknen. — Farblose, nach Bittermandelöl riechende Flüssigkeit, von 1,180 spec. Gew. bei 16°,5, die bei 225° (Deville; 230° E. Kopp) siedet. — Die Dämpfe des Nitrotoluols über glühenden Kalk geleitet liefern Anilin (Muspratt und Hofmann, Ann. 53, 227). Wässrige Kalilauge löst es mit rother

Farbe; bei der Destillation mit weingeistigem Kali geht ein rothes Oel über (Azotoluid, Deville) oder rothe Krystalle, zugleich mit Anilin (Muspratt und Hofmann). — Reducirende Substanzen — Schwefelalkalien, Eisenfeile und Essigsäure — verwandeln es in Toluidin.

Binitrotoluol, $C_7H_6(NO_2)_2$ (Deville l. c.). — Es bildet sich bei anhaltendem Kochen des Toluols mit rauchender Salpetersäure oder bei Behandlung desselben mit einer Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure und krystallisirt aus Weingeist in langen, glänzenden, spröden Nadeln, die bei 71° schmelzen, bei stärkerem Erhitzen sublimiren und bei 300° unter Zersetzung kochen. Schwefelammonium bildet daraus Nitrotoluidin.

Thiotoluolsäure, $C_7H_8NSO_3$ $\left(\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_7H_6\\H\end{matrix}\right\}N\\ \left.\begin{matrix}SO_2\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right)$ (Hilkenkamp, Ann. 95, 96). — Das Ammoniumsalz wird aus Nitrotoluol und schwefligsaurem Ammonium dargestellt. — 60 Gr. Nitrotoluol übergiesst man mit 400 Gr. einer concentrirten Lösung von schwefligsaurem Ammonium, aus der sich bereits Krystalle abgesetzt haben, 1 Liter absolutem Alkohol und erhitzt nach Zusatz von wenig kohlensaurem Ammonium 8 bis 10 Stunden im Wasserbade (vergl. Bithiobenzolsäure). Die erkaltete und von den ausgeschiedenen Ammoniumsalzen filtrirte Lösung wird unter Zusatz von etwas kohlensaurem Ammonium concentrirt und die aus der rubinrothen Flüssigkeit sich absetzende blättrige Krystallisation nach dem Abtropfen auf einem Filter durch Schlemmen mit Aether von der anhängenden Mutterlauge befreit und endlich unter der Luftpumpe getrocknet. — Das thiotoluolsaure Ammonium, $C_7H_7(NH_4)NSO_3$, bildet seideglänzende, feine weisse Blättchen, die sich in trockner Luft nicht verändern, in feuchter Luft roth färben, auf Platinblech erhitzt schmelzen und sich dann zersetzen, in Aether nicht, in Wasser, wässrigem und absolutem Alkohol leicht löslich sind. Die wässrige Lösung ist gelb, besitzt einen süsslichen Geruch und saure Reaction; die Metallsalze fällen daraus kein thiotoluolsaures Salz. Aus salpetersaurem Silber wird nach einiger Zeit metallisches Silber gefällt, Eisenchlorid bringt purpurrothe Färbung hervor. Säuren verursachen auch in der Siedhitze keine merkliche Veränderung. Chlor scheidet gelbe, nach Chloranil riechende Tropfen aus. — Thiotoluolsaures Kalium, $C_7H_8KNSO_3$, erhält man beim Kochen des Ammoniumsalzes mit kohlensaurem Kalium, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelt, Eindampfen der Lösung und Ausziehen des Rückstandes mit kochendem absolutem Alkohol. Es setzt sich aus der Lösung in kleinen Warzen ab, ist luftbeständiger und in Alkohol und Wasser schwerer löslich als das Ammonium. — Das Bariumsalz bildet weisse krystallinische Krusten.

§. 420. Xylol, $\left.\begin{matrix}C_8H_9\\H\end{matrix}\right\}$. — Von Cahours 1850 (Ann. 74, 168; 76, 286) unter den Destillationsproducten des Holzes entdeckt und tritt nach Church (Journ. f. prakt. Chem. 65, 383; 67, 43) bei der Destillation der Steinkohlen auf. — Aus dem leichten Steinkohlentheeröl gewinnt man es durch fractionirte Destillation; aus dem rohen Holzgeist durch Vermischen desselben mit Wasser, wobei sich ein Oel abscheidet, das nach der Behandlung mit Schwefelsäure und Kali der fractionirten Destillation unterworfen wird. — Das Xylol ist ein farbloses, dem Benzol und Toluol ähnlich riechendes Liquidum, das bei 126°,2 siedet. — Gegen Salpetersäure und Schwefelsäure verhält es sich wie die übrigen Kohlenwasserstoffe dieser Gruppe.

Nitroxylol, $C_8H_9(NO_2)$. — Durch Vermischen des Xylols mit der concentrirtesten Salpetersäure und Vermischen mit Wasser fällt Nitroxylol als gelbes dem Bittermandelöl ähnlich riechendes Oel. Reducirende Substanzen verwandeln es in Xylidin, rauchende Schwefelsäure bildet damit Nitrosulfoxylolsäure.

§. 421. Cumol, $\left.\begin{matrix}C_9H_{11}\\H\end{matrix}\right\}$. — Von Pelletier und Walter 1837 (Pogg. Ann. 44, 81) in den Producten der trocknen Destillation des Harzes von Pinus maritima aufgefunden (und Retinyl genannt), entsteht bei der trocknen Destillation des Holzes und der Steinkohlen (Cahours, Ann. 76, 286. Mansfield, Ann. 69, 179) und kann aus dem Holztheeröl und Steinkohlentheeröl wie die übrigen homologen Kohlenwasserstoffe abgeschieden werden (vergl. Benzol); ferner wird das Cumol bei Destillation der Cuminsäure mit überschüssigem Kalk oder Baryt erhalten (Gerhardt und Cahours, Ann. 38, 88) und bei der Destillation des Phorons mit Phosphorsäureanhydrid:

$$\underset{\text{Phoron.}}{C_9H_{14}O} - H_2O = \underset{\text{Cumol.}}{C_9H_{12}}$$

(Gerhardt und Lies-Bodart, Ann. 72, 293. Fittig, Ann. 112, 311). — Das Cumol ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von 0,87 spec. Gew. bei 13°; es riecht angenehm, den vorigen Kohlenwasserstoffen ähnlich und siedet bei 148°,4 (Church; die beobachteten Siedepunkte liegen zwischen 144° und 153°). — Chlor verwandelt das Cumol bei gewöhnlicher Temperatur in ein dickflüssiges Oel, welches $C_9H_{12}Cl_6$ zu sein scheint (Fittig); bei der Destillation im Chlorgasstrome entsteht ein dickes, schwach riechendes Oel (Pelletier und Walter). Cumol bildet mit rauchender Salpetersäure Nitrocumol, bei anhaltendem Kochen mit dieser Säure oder mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure Benzoesäure (oder Nitrobenzoesäure) (Gerhardt und Cahours l. c. Abel, Ann. 63, 308), ein Gemenge von Schwefelsäure und Salpetersäure erzeugt Binitrocumol. Von rauchender Schwefelsäure wird das Cumol in Sulfocumolsäure verwandelt.

Nitrocumol, $C_9H_{11}(NO_2)$. — Wasser fällt diese Verbindung aus der Lösung des Cumols in rauchender Salpetersäure als gelbliches Oel, das schwächer als Nitrobenzol riecht und von reducirenden Stoffen in Cumidin übergeführt wird (Nicholson, Ann. 65, 58. Ritthausen, Journ. f. prakt. Chem. 61, 79).

Binitrocumol, $C_9H_{10}(NO_2)_2$, entsteht bei anhaltendem Kochen des Cumols mit rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure; es krystallisirt aus Weingeist in weissen Blättchen, löst sich in weingeistigem Kali unter Zersetzung und wird durch Schwefelammonium in Nitrocumidin umgewandelt (Ritthausen, l. c.).

§. 422. Cymol, Cymen, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{13}\\H\end{matrix}\right\}$. — Es wurde 1841 von Gerhardt und Cahours (Ann. 38, 101) im Römisch-Kümmelöl zu-

gleich mit dem Cuminol aufgefunden und der von Dumas aus dem Campher mit Phosphorsäureanhydrid gewonnene und von Delalande (Ann. 38, 342) untersuchte Kohlenwasserstoff von ihnen (Ann. 38, 345) für dieselbe Verbindung erklärt. Es ist ferner aufgefunden worden im Oel von Ptychotis Ajowan (Haines, Journ. f. prakt. Chem. 68, 430), im Oel des Wasserschierlings (Trapp, Ann. 108, 386), und im Thymianöl (Lallemand, Ann. 102, 119).

Das Cymol entsteht bei der Destillation der Steinkohlen und ist aus dem leichten (wahrscheinlich in grösserer Menge aus dem schweren) Steinkohlentheeröl zu gewinnen (Mansfield, Ann. 69, 162), bei der Destillation des Camphers mit Phosphorsäureanhydrid oder Chlorzink, bei Destillation des Cuminalkohols mit weingeistigem Kali (Kraut, Ann. 92, 66) und wahrscheinlich auch bei der Destillation des Wermuthöls über Phosphorsäureanhydrid und Kalium. — Man scheidet aus Römisch-Kümmelöl den unter 190° siedenden Theil, schüttelt ihn mit einer verdünnten Lösung von saurem, schwefligsaurem Alkali, hebt das Oel ab, wäscht es mit Wasser und rectificirt nach dem Trocknen mit eingesenktem Thermometer. — Wird das Kümmelöl mit einer concentrirten weingeistigen Kalilösung destillirt, so bleibt cuminsaures Kalium und Cymol geht über; man gewinnt nicht nur Cymol, welches schon im Kümmelöl vorhanden war, sondern auch noch aus dem Cuminol entstandenes (S. 775). — In einer tubulirten Retorte wird Chlorzink zum Schmelzen erhitzt und Campher in kleinen Theilen eingetragen. Das Destillat enthält noch viel Campher, der durch mehrmaliges Destilliren über Chlorzink entfernt wird.

Das Cymol ist eine farblose Flüssigkeit, riecht nach Citronenöl, besitzt das spec. Gew. 0,8778 bei 0° und siedet bei 170°,7 (das aus Kümmelöl dargestellte besitzt diesen Siedepunkt, das aus Campher dargestellte siedet bei 175° und wenn jenes mit Schwefelsäure in der Wärme behandelt und durch Wasser wieder abgeschieden wird, nimmt es ebenfalls den Siedepunkt 175° an. Church, Ann. 104, 113).

Chlor wirkt auf reines Cymol mit solcher Heftigkeit ein, dass Verkohlung eintreten kann, fügt man Wasser hinzu, so ist die Temperaturerhöhung geringer und wenn das Oel schwerer als Wasser geworden ist, wird kein Chlor mehr aufgenommen; es ist dann Cymolchlorür, $\mathrm{C_{10}H_{14}Cl_2}$, geworden, eine wasserhelle, ölige Flüssigkeit, die sich in Wasser nicht, in Weingeist wenig löst und bei der Destillation zersetzt wird. Bei der Destillation im Chlorstrom scheint sich $\mathrm{C_{10}H_{13}Cl}$ zu bilden. Brom vereinigt sich mit dem Cymol zu $\mathrm{C_{10}H_{14}Br_2}$, welches nicht unzersetzt destillirt werden kann und bei Behandlung mit weingeistigem Kali alles Brom verliert (Sieveking, Ann. 106, 261).

Aus dem Cymol entsteht beim Vermischen mit stark abgekühlter Salpetersäure Nitrocymol, bei anhaltendem Kochen mit Salpetersäure Toluylsäure oder Nitrotoluylsäure, beim Erwärmen mit Salpeter-Schwefelsäure auf 50° ein Oel, aus dem sich nach längerem Stehen Binitrocymol abscheidet. Chromsaures Kalium und Schwefelsäure verwandeln beim Sieden das Cymol in Insolinsäure.

Nitrocymol, $\mathrm{C_{10}H_{13}(NO_2)}$ (Barlow, Ann. 98, 245). — Man tropft Cymol in Salpetersäure, welche beide vorher mit Kochsalz und Schnee abgekühlt sind, giesst die dick gewordene Flüssigkeit in kaltes Wasser und wäscht das zu Boden sinkende Nitrocymol zuerst mit kaltem Wasser und zu-

letzt mit einer verdünnten Sodalösung. — Es ist eine röthlichbraune, durchscheinende, ölige Flüssigkeit, schwerer als Wasser, bei der Destillation sich zersetzend und bei der Destillation mit Wasser ein vom Nitrocymol verschiedenes, auf dem Wasser schwimmendes Oel gebend. — Bei Behandlung des Nitrocymols mit Eisen und Essigsäure und der Destillation des Gemisches geht Cymidin ($C_{10}H_{15}N$) und ein in Salzsäure unlösliches Oel über, das den Siedepunkt und die Zusammensetzung des Cymols besitzt, aber bei der Behandlung mit Salpetersäure ein Nitrocymol liefert, welches leichter als Wasser ist.

Binitrocymol, $C_{10}H_{12}(NO_2)_2$ (Kraut, Ann. 92, 70). — Das bis auf 50° erwärmte Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure, in welches man Cymol getropft hat, scheidet nach zweitägigem Stehen auf Zusatz von Wasser ein braunes Oel ab, welches nach längerer Zeit erstarrt; aus der Lösung desselben in siedendem Alkohol scheiden sich beim Erkalten nicht krystallisirbare Substanzen ab und beim Verdunsten des Filtrats Krystalle des Binitrocymols. — Es bildet farblose, schön irisirende rhombische Tafeln, die bei 54° schmelzen und zuweilen dann bei gewöhnlicher Temperatur noch flüssig bleiben, sich in Alkohol und Aether lösen und aus den gesättigten Lösungen ölförmig wieder abscheiden; an der Luft erhitzt verpuffen sie.

§. 423. Sulfobenzid, $\left.\begin{matrix} (C_6H_5)' \\ (SO_2)'' \\ (C_6H_5)' \end{matrix}\right\}$. — Es wurde 1834 von Mitscherlich (Ann. 12, 308) beim Vermischen der Nordhäuser Schwefelsäure und Benzol zugleich mit Sulfobenzolsäure erhalten, später vorzüglich von Gericke (Ann. 98, 389; 100, 207) untersucht. — Man vermischt Benzol vorsichtig mit rauchender Schwefelsäure, oder leitet in dasselbe die Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid, vermischt mit Wasser und reinigt das sich abscheidende Sulfobenzid durch Umkrystallisiren aus Weingeist. — Kleine, seideglänzende, stark lichtbrechende rhombische Tafeln, die bei 115° schmelzen, bei derselben Temperatur wieder erstarren und in höherer Temperatur unverändert sublimiren; sie lösen sich kaum in Wasser, wenig in kaltem Weingeist, leichter in heissem Weingeist und in Aether und auch ohne Veränderung in heisser verdünnter Salpetersäure und Schwefelsäure. — Das Sulfobenzid löst sich mit Schwärzung in erwärmter concentrirter Schwefelsäure unter Bildung von Sulfobenzolsäure:

$$C_{12}H_{10}SO_2 + SH_2O_4 = 2\,\underset{\text{Sulfobenzolsäure.}}{C_6H_6SO_3}.$$

Weingeistiges Kali lässt es unverändert, selbst wenn man es längere Zeit damit auf 180° erwärmt.

Von Chlor wird das Sulfobenzid in der Kälte, namentlich in directem Sonnenlicht, in Sulfobenzidchlorür, $C_{12}H_{10}SO_2, 4\,Cl$, verwandelt. Es ist ein gelbes Oel, schwerer als Wasser, in Aether und Weingeist, aber nicht in Wasser löslich, siedet bei etwa 150° unzersetzt, wird von verdünnten Alkalien und verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure nicht verändert, von concentrirter Salpetersäure unter Entwickelung rother Dämpfe wahrscheinlich in eine Nitroverbindung

übergeführt. — Das Sulfobenzidchlorür zerfällt bei raschem Erhitzen in Salzsäure und Chlorsulfobenzid, $C_{12}H_8Cl_2SO_2$, das sich im Halse der Retorte krystallinisch abscheidet; dieselbe Verbindung entsteht bei Digestion des Chlorürs mit weingeistigem Kali. Sie besteht aus farblosen, mikroskopischen Nadeln, die sich in Weingeist und Aether, nicht in verdünnten Säuren und Alkalien lösen, bei 152° schmelzen, schon bei weit niedrigerer Temperatur anfangen zu sublimiren und durch oft wiederholtes Schmelzen und Erkalten ein Sinken des Schmelzpunktes bis auf 64° erleiden. Bei der Destillation mit weingeistigem Kali geht zuerst etwas unzersetztes Chlorsulfobenzid über, dann erscheinen ölige, krystallinisch erstarrende Tropfen von Sulfobenzid.

Das Sulfobenzid verwandelt sich beim Erhitzen mit rauchender Salpetersäure bis zur vollständigen Zersetzung in Nitrosulfobenzid, $C_{12}H_9(NO_2)SO_2$, das durch Wasser gefällt wird, aus der Lösung in starkem Alkohol sich als gelbe, honigdicke Masse, aus schwachem Weingeist bei freiwilligem Verdunsten in weichen Krystallen mit gerundeten Flächen absetzt. Es wird leicht von Aether, nicht von kaltem Wasser, Schwefelsäure und Salzsäure, wenig von heissem Wasser und den erwärmten Lösungen der kohlensauren und kaustischen Alkalien gelöst. Es schmilzt bei 90° bis 92°, zersetzt sich bei 250° vollständig und wird in weingeistiger Lösung von Schwefelammonium in Amidosulfobenzid umgewandelt.

Ein Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure oder rauchende Salpetersäure allein erzeugt bei anhaltendem Kochen aus Sulfobenzid Binitrosulfobenzid, $C_{12}H_8(NO_2)_2SO_2$, das aus kleinen, seideglänzenden, rhombischen Tafeln besteht, sich nicht in Wasser, in Alkohol und Aether selbst in der Wärme wenig löst, bei 164° schmilzt und wieder krystallinisch erstarrt und über 320° unzersetzt sublimirt. Es löst sich in concentrirter Salpetersäure, aber nicht in den verdünnten Säuren und wird von Salzsäure und chlorsaurem Kalium und von den kaustischen Alkalien nicht verändert. Schwefelammonium verwandelt es in Biamidosulfobenzid.

Amidosulfobenzid, $\left.\begin{matrix} C_{12}H_9SO_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\}N \quad \left\{\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ H \\ \overset{''}{C_6}H_4 \end{matrix}\right\}N \\ \left.\overset{''}{S}O_2\right\} \\ \left.\overset{'}{C_6}H_5\right\} \end{matrix}\right\}$. — Nitrosulfobenzid wird mit Schwefelammonium eingedampft, mit Salzsäure angesäuert und das Filtrat mit Kali gefällt; der Niederschlag wird durch mehrmaliges Auflösen in Salzsäure und Fällen mit Kali gereinigt. — Das Amidosulfobenzid erscheint unter dem Mikroskop in kleinen vierseitigen Prismen, ist schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser und in Alkohol löslich, schmilzt beim Erhitzen auf dem Platinblech und verbrennt dann mit stark russender Flamme. — Die salzsaure Verbindung, $C_{12}H_{11}NSO_2, HCl$, krystallisirt in röthlichen gut ausgebildeten Prismen, welche bei etwa 90° schmelzen, sich leicht mit rother Farbe in Wasser und Alkohol lösen und sich beim Kochen in wässriger Lösung theilweise zersetzen. Platinchlorid bringt in der Lösung einen

gelblichbraunen, nicht krystallinischen Niederschlag, $C_{12}H_{11}NSO_2, HCl, PtCl_2$, hervor, der sich in kaltem Weingeist und unter theilweiser Zersetzung in kochendem Wasser löst.

Biamidosulfobenzid, $\left.\begin{matrix} C_{12}H_8SO_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 \; \left(\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 \\ \left.\begin{matrix} (C''_6H_4)_2 \\ SO_2 \end{matrix}\right\} \end{matrix} \right)$. — Es krystallisirt in kleinen vierseitigen Prismen, schmilzt leicht, löst sich in Wasser und Weingeist in der Kälte wenig, in der Wärme leicht, aber nicht in den Alkalien. — Die salzsaure Verbindung, $C_{12}H_{12}N_2SO_2, 2HCl$, krystallisirt in röthlichen, langgestreckten, rhombischen Prismen und löst sich leicht in Wasser und Weingeist. Platinchlorid fällt aus der Lösung eine braunrothe, nicht deutlich krystallinische Verbindung, $C_{12}H_{12}N_2SO_2, 2HCl, PtCl_2$.

Beide Basen — Amidosulfobenzid und Biamidosulfobenzid — werden bei Behandlung mit Jodäthyl bei 100° in rothbraune, schmierige, nicht krystallisirende Substanzen verwandelt.

§. 424. Sulfobenzolsäure, $\left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ S''O_2 \end{matrix}\right\} \\ H \end{matrix}\right\} O$. — Sie wurde 1834 von Mitscherlich (Ann. 12, 308) entdeckt. — Man erwärmt Benzol mit concentrirter Schwefelsäure, oder tropft es in rauchende Schwefelsäure, oder lässt es die Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid absorbiren, verdünnt mit Wasser, filtrirt vom ausgeschiedenen Sulfobenzid und neutralisirt das Filtrat mit kohlensaurem Barium. Die vom schwefelsauren Barium getrennte Flüssigkeit setzt bei der Concentration Krystalle von sulfobenzolsaurem Barium ab, aus denen mit Schwefelsäure die freie Sulfobenzolsäure gewonnen wird. — Die Lösung liefert beim vorsichtigen Eindampfen kleine, farblose, vierseitige, rhombische Tafeln von seidenartigem Glanze, die an der Luft zerfliessen, sich auch in Weingeist und Aether leicht lösen und beim starken Erhitzen unter Entwickelung von Dämpfen, welche die Haut stark reizen, zersetzt werden (Gerike, Dissert. 1856). — Die Salze sind alle in Wasser, meistens auch in Alkohol leicht löslich und krystallisiren in rhombischen Tafeln. — Das Natriumsalz, $C_6H_5NaSO_3 + xH_2O$, bildet kleine Tafeln von starkem Seideglanz, die bei 150° alles Krystallwasser verlieren und sich in höherer Temperatur zersetzen. — Das Bariumsalz, $C_6H_5BaSO_3$, besteht aus mikroskopischen Krystallen. — Das Bleisalz, $C_6H_5PbSO_3 + xH_2O$, schmilzt beim Erwärmen im Krystallwasser. — Das Kupfersalz, $C_6H_5CuSO_3 + xH_2O$, ist hellblau und wird bei 170° unter Verlust des Krystallwassers weiss (Gerike l. c.).

Sulfobenzoläther, $C_6H_5(C_2H_5)SO_3$. — Er bildet sich nur beim Erwärmen eines Salzes (des sulfobenzolsauren Bleies oder Kupfers) mit Jodäthyl auf 100° im verschlossenen Rohr, nicht wenn eine Lösung der freien Säure in Alkohol mit Salzsäure behandelt, oder das Sulfobenzolchlorür mit absolutem Alkohol erhitzt wird. Das überschüssige Jodäthyl wird nach Oeffnen des Rohrs abdestillirt, der Rückstand mit Weingeist ausgezogen, der Auszug mit Schwefelwasserstoff vom gelösten Blei oder Kupfer befreit und über Schwefelsäure verdunstet. — Der Aether bildet feine Nadeln, die in Wasser leicht, weniger leicht in Aether löslich sind und sich nicht unzersetzt verflüchtigen (Gerike l. c.).

Beim Kochen der Sulfobenzolsäure mit Salpetersäure entsteht Nitrosulfobenzolsäure, deren Ammoniumsalz, $C_6H_4(NH_4)(NO_2)SO_3$,

bei Behandlung mit Schwefelammonium in sulfanilsaures Ammonium übergeführt werden soll (Laurent). — Nach Schmitt (Ann. 112, 118) entsteht nur eine mit der Sulfanilsäure isomere Säure, die sich zu derselben verhält wie das Benzalanin zur Anthranilsäure. — Brombenzol löst sich in rauchender Schwefelsäure und setzt beim Stehen an der Luft zerfliessliche Krystalle von Sulfobrombenzolsäure ab, deren wässrige Lösung auf Zusatz von Ammoniak schwer lösliche Krystalle des Ammoniumsalzes, $C_6H_4(NH_4)BrSO_3$, liefert (Couper).

Sulfobenzolchlorür, $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ S''O_2 \\ Cl \end{matrix}\right\}$. — Von Gerhardt und Chancel 1852 (Ann. 87, 299) durch Destillation des sulfobenzolsauren Natriums mit Phosphorchlorid dargestellt. — Es ist ein farbloses Liquidum von 1,378 spec. Gew. bei 23°, riecht etwas nach bitteren Mandeln, reizt dabei aber zum Husten und siedet bei 254°. Erhitzt man es 12 Stunden mit einer äquivalenten Menge sulfobenzolsauren Natriums auf 60° bis 80°, so lässt es sich mit Aether wieder unverändert ausziehen, das Anhydrid der Sulfobenzolsäure bildet sich nicht. — Mit wässrigem Ammoniak setzt sich das Sulfobenzolchlorür um in Chlorammonium und Sulfobenzolamid. — Das Sulfobenzolchlorür giebt bei Behandlung mit Zink und verdünnter Schwefelsäure eine Verbindung, C_6H_6S (Phenylsulfhydrat), ein farbloses, widerlich riechendes Liquidum, das mit Quecksilberoxyd sogleich C_6H_5HgS liefert; mit Phosphorchlorid giebt es ein Chlorid, C_6H_5Cl, aus welchem vielleicht der dem Benzylalkohol homologe Alkohol, C_6H_6O, erhalten werden kann (Vogt, Ann. 115, 352). — Zinkäthyl vereinigt sich mit dem Sulfobenzolchlorür zu einem festen Körper, der in verdünnten Säuren gelöst beim Abdampfen zolllange Prismen, $C_6H_6SO_2 \left\{\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ SO_2 \\ H \end{matrix}\right\}\right\}$, liefert; sie haben saure Reaction und tauschen den Wasserstoff gegen Metalle aus (Kalle, Ann. 115, 354).

Sulfobenzolamid, $\left.\begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\}N$. — Es ist von Gerhardt und Chiozza 1852 (Ann. 87, 296; Gerhardt, Traité de Chim. org. III, 74) entdeckt und ist von ihnen vorzugsweise benutzt um die Substitution der übrigen typischen H-Atome durch Säureradicale — die Bildung der secundären und tertiären Amide (§. 36) — zu studiren. — Man reibt das Sulfobenzolchlorür mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Ammonium zusammen, erwärmt bis zum Verschwinden des Geruchs des Chlorürs, wäscht mit kaltem Wasser und krystallisirt den Rückstand aus kochendem Weingeist um. — Perlmutterglänzende rhombische Blättchen, leicht löslich in heissem Alkohol und Ammoniak, nicht in Wasser, bei 128° schmelzend und unverändert sublimirend, bei etwa 180° sich zersetzend. — Die mit Ammoniak vermischte weingeistige Lösung giebt mit salpetersaurem Silber einen krystallinischen Niederschlag, $\left.\begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ Ag \\ H \end{matrix}\right\}N$, der mit Sulfobenzolchlorür Chlorsilber und Disulfobenzolamid, $\left.\begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ C_6H_5SO_2 \\ H \end{matrix}\right\}N$ —

aus Aether in Krystallen anschiessend —, bildet. Das Sulfobenzolamid liefert diese Verbindung beim Erhitzen mit dem Sulfobenzolchlorür nicht. — Durch Behandlung des Sulfobenzolamids mit Benzoylchlorür (bei 150°), Cumylchlorür oder Succinylchlorür gewinnt man krystallisirende Amide, welche die Formeln $\left.\begin{matrix}C_6H_5SO_2\\C_7H_5O\\H\end{matrix}\right\}N$, $\left.\begin{matrix}C_6H_5SO_2\\C_{10}H_{11}O\\H\end{matrix}\right\}$, $\left.\begin{matrix}C_6H_5SO_2\\C_4\overset{''}{H}_4O_2\end{matrix}\right\}N$ besitzen; das Benzoyl-Sulfobenzolamid krystallisirt in glänzenden Nadeln, reagirt sauer, löst sich wenig in Wasser und Aether, leichter in heissem Alkohol, und löst sich auch in Ammoniak und den kohlensauren Alkalien. Die Lösung in kohlensaurem Natrium tritt nach dem Abdampfen an siedenden Alkohol eine Natriumverbindung, $\left.\begin{matrix}C_6H_5SO_2\\C_7H_5O\\Na\end{matrix}\right\}N$, ab, die aus der Lösung in Warzen krystallisirt. Die ammoniakalische Lösung wird von salpetersaurem Silber gefällt und der Niederschlag, $\left.\begin{matrix}C_6H_5SO_2\\C_7H_5O\\Ag\end{matrix}\right\}N$, krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden Nadeln. Rauchende Schwefelsäure löst das Benzoyl-Sulfobenzolamid in gelinder Wärme und auf Zusatz von wenig Wasser entstehen Krystalle, deren Lösung sauer reagirt und kohlensaure Salze zersetzt. — Die Silberverbindung des Benzoyl-Sulfobenzolamids wird von Acetylchlorür, Benzoylchlorür und Cumylchlorür in krystallisirende Amide übergeführt, deren Formeln $\left.\begin{matrix}C_6H_5SO_2\\C_7H_5O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}N$, $\left.\begin{matrix}C_6H_5S_2O_2\\C_7H_5O\\C_7H_5O\end{matrix}\right\}N$, $\left.\begin{matrix}C_6H_5SO_2\\C_7H_5O\\C_{10}H_{11}O\end{matrix}\right\}N$ sind, von Succinylchlorür in eine in kleinen Nadeln krystallisirende Verbindung, die sich vom Typus $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$ ableitet: $\left.\begin{matrix}(C_6H_5SO_2)_2\\(C_7H_5O)_2\\C_4\overset{''}{H}_4O_2\end{matrix}\right\}N_2$.

Die Einwirkung des Phosphorchlorids auf Sulfobenzolamid ist von Fittig (Ann. 106, 277) und Gerhardt (Ann. 108, 220) untersucht. Bei gelindem Erwärmen tritt unter reichlicher Chlorwasserstoffentwickelung Schmelzen des Gemisches ein und nach dem Erhitzen auf 150° bleibt eine Flüssigkeit, die beim Erkalten zu grossen Prismen erstarrt und wahrscheinlich C_6H_6NSOCl $\left(\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\C_6H_5\\SO\end{matrix}\right\}N\\Cl\end{matrix}\right)$ zusammengesetzt ist. Von Wasser und Alkohol wird dieses Product mit Heftigkeit unter Wiedererzeugung von Sulfobenzolamid zersetzt, auch wasserfreier Aether wirkt ein; bei der Destillation geht unter Abscheidung von Kohle ein Oel über, das sich zum Theil in heissem Wasser löst, und diese Lösung setzt beim Erkalten wieder Krystalle von Sulfobenzolamid ab, zum Theil darin unlöslich ist und beim Uebergiessen mit Ammoniak in Sulfobenzolamid verwandelt wird. Von kohlensaurem Ammonium wird es ebenfalls zersetzt, die Masse löst sich in Wasser, setzt beim Verdunsten der Lösung glänzende Blättchen ab und auf Zusatz von Salzsäure ein Amid $\left(\left.\begin{matrix}H_3\\(C_6'H_5)(S''O)\end{matrix}\right\}N_2\right)$; letzteres ist schwer in kaltem, leicht in heissem

Wasser löslich, krystallisirt aus diesem in perlmutterglänzenden Blättchen, reagirt sauer, bildet mit den Alkalien leicht lösliche, mit Barium und Silber schwer lösliche Salze (Fittig erhielt bei Behandlung des Chlorürs mit kohlensaurem Ammonium wieder Sulfobenzolamid).

Das Benzoyl-Sulfobenzolamid wird (Gerhardt l. c.) erst beim Erwärmen von Phosphorchlorid angegriffen; steigt die Temperatur nicht über 150⁰, so krystallisirt der beim Erkalten zähflüssig werdende Rückstand in schönen Tafeln, die Benzoyl-Sulfobenzolamidchlorür, $\left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} C_6H_5' \end{matrix}\right\} N \\ \left.\begin{matrix} C_7H_5''' \\ SO_2'' \\ Cl \end{matrix}\right\} \end{matrix}\right.$, sind; wird über 150° erhitzt, so zerlegt sich diese Verbindung in Benzonitril (C_7H_5N) und Sulfobenzolchlorür. Das Benzoyl-Sulfobenzolamidchlorür zerlegt sich mit Wasser in Salzsäure und Benzoyl-Sulfobenzolamid und giebt beim Zusammenreiben mit kohlensaurem Ammonium Chlorammonium und ein Amid, $\left.\begin{matrix} H_2 \\ C_6H_5' \\ C_7H_5''' \\ SO_2'' \end{matrix}\right\} N_2$, das sich in kaltem Wasser nicht löst, aus heissem Weingeist in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt und sich in Ammoniak wenig löst.

Sulfobenzolanilid, $\left.\begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$ (Biffi, Ann. 91, 107. Gericke, Ann. 100, 217). — Es entsteht leicht aus Anilin und Sulfobenzolchlorür und krystallisirt aus der weingeistigen Lösung in schönen farblosen Pyramiden, die sich leicht in Aether, wenig in Weingeist lösen, bei 110° im trocknen Zustande und schon unter 100° im Wasser schmelzen.

Die aus Parabenzol dargestellte Sulfobenzolsäure krystallisirt im Vacuum schwierig in wenig zerfliesslichen Prismen, bildet mit Barium ein Salz, $C_6H_5BaSO_3$, das im Vacuum zu einem kaum krystallinischen Gummi eintrocknet; und mit Kupfer ein Salz, $C_6H_5CuSO_3$, das leicht löslich in Wasser ist, nur als eine durchscheinende, amorphe, bläuliche Masse erhalten werden kann und bei 100° getrocknet kein Krystallwasser mehr enthält (Church, Ann. 104, 111).

Disulfobenzolsäure, $\left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} C_6H_4'' \\ SO_2'' \end{matrix}\right\} O \\ \left.\begin{matrix} SO_2'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} O \end{matrix}\right.$ (Buckton und Hofmann, Ann. 100, 155). — Sulfobenzolsäure wird auf dem Sandbade bis zu eintretender Bräunung erhitzt und mit dem gleichen Volum rauchender Schwefelsäure in einer Retorte zwei Stunden bei der Siedetemperatur erhalten, dann bis zum Volum der Sulfobenzolsäure abgedampft in Wasser gelöst, mit Bleioxyd neutralisirt und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff zerlegt. — Die vom Schwefelblei getrennte farblose Flüssigkeit giebt nach der Neutralisation mit kohlensaurem Barium beim

Abdampfen eine unter dem Mikroskop krystallinisch erscheinende Masse, welche disulfobenzolsaures Barium, $C_6H_4Ba_2S_2O_6$, ist. — Benzonitril anhaltend mit rauchender Schwefelsäure erhitzt — wobei sich schweflige Säure entwickelt und Kohle abgeschieden wird — verwandelt sich in Sulfobenzoesäure und Disulfobenzolsäure. Aus dem Gemenge der sauren Bariumsalze krystallisirt zuerst saures sulfobenzoesaures Barium und in der Mutterlauge bringt Weingeist einen Niederschlag hervor, der nach dem Umkrystallisiren ziemlich reines disulfobenzolsaures Barium liefert.

Sulfotoluolsäure, $\left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} C_7H_7 \\ S''O_2 \end{matrix}\right\} \\ H \end{matrix}\right\} O$. — Von Deville 1841 (Journ. f. prakt. Chem. 25, 339) dargestellt. — Man sättigt rauchende Schwefelsäure mit Toluol, verdünnt mit Wasser, filtrirt von der sich ausscheidenden krystallinischen Substanz — wahrscheinlich Sulfotoluid, $\left.\begin{matrix} C_7H_7 \\ SO_2 \\ C_7H_7 \end{matrix}\right\}$ —, neutralisirt mit Blei und zerlegt die Lösung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff. Das Filtrat wird zuerst im Wasserbade, dann im Vacuum concentrirt. — Die Sulfotoluolsäure scheidet sich in weissen, krystallinischen, zerfliesslichen Blättern ab, die ein Molecül Krystallwasser enthalten. — Die Salze der Sulfotoluolsäure sind leicht löslich. — Das Ammoniumsalz krystallisirt in kleinen Sternen. — Das Bariumsalz, $C_7H_7BaSO_3$, bildet krystallinische Schuppen.

Nitrosulfotoluolsäure stellte Church (Journ. f. prakt. Chem. 67, 45) aus Nitrotoluol und rauchender Schwefelsäure dar; das Bariumsalz ist $C_7H_6Ba(NO_2)SO_3$ zusammengesetzt.

Sulfotoluolamid, $\left.\begin{matrix} C_7H_7SO_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$ (Fittig, Ann. 106, 279), wird wie das Sulfobenzolamid dargestellt und krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln oder Blättchen.

Sulfoxylolsäure, $\left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} C_8H_9 \\ S''O_2 \end{matrix}\right\} \\ H \end{matrix}\right\} O$ (Church, Journ. f. prakt. Chem. 67, 45). — Die Lösung des Xylols in rauchender Schwefelsäure setzt nach einer Woche Krystalle von Sulfoxylolsäure ab, die an der Luft zerfliessen, aus Xylol gut krystallisiren, im Vacuum oder in Xyloldampf ohne Zersetzung geschmolzen werden können und ein in perlglänzenden Schuppen krystallisirendes Bariumsalz, $C_8H_9BaSO_3$, bilden.

Nitrosulfoxylolsäure (Church l. c.) bildet sich bei einstündiger Digestion des Nitroxylols mit rauchender Schwefelsäure bei 100°. — Das Bariumsalz, $C_8H_8Ba(NO_2)SO_3$, ist ein gelbes, krystallinisches Pulver.

Sulfocumolsäure, $\left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} C_9H_{11} \\ S''O_2 \end{matrix}\right\} \\ H \end{matrix}\right\} O$ (Cahours und Gerhardt, 1841, Ann. 38, 92). — Man löst 1 Th. Cumol in 2 Th. rauchender Schwefelsäure, verdünnt mit Wasser, neutralisirt mit kohlensaurem Barium u. s. w. — Die Salze der Sulfocumolsäure sind leicht löslich. — Das Bariumsalz,

$C_9H_{11}BaSO_3$, bildet perlglänzende Schuppen und löst sich in Wasser, absolutem Weingeist und Aether.

Sulfocymolsäure, $\left.\begin{matrix} C_{10}H_{13} \\ SO_2 \end{matrix}\right\} \atop \left.H\right\}O$. — Sie wurde 1841 von Cahours und Gerhardt (Ann. 38, 101) und von Delalande (Ann. 38, 342) dargestellt und 1857 von Sieveking (Ann. 106, 257) untersucht. — Darstellung wie die der übrigen Sulfosäuren. — Die Sulfocymolsäure bildet kleine zerfliessliche Krystalle, die von rauchender Salpetersäure in Nitrosulfocymolsäure verwandelt werden. Die Salze sind alle leicht löslich. — Das Bariumsalz, $C_{10}H_{13}BaSO_3 + H_2O$ oder $2(C_{10}H_{13}BaSO_3) + 3H_2O$, krystallisirt in perlglänzenden Blättchen, die sich leicht in Weingeist und Aether lösen. — Das Bleisalz, $C_{10}H_{13}PbSO_3 + 2H_2O$, schiesst in perlglänzenden Blättchen an.

§. 425. Petrol, C_8H_{10} (Bussenius und Eisenstuck, Ann. 113, 151). — Dieser im Sehnder Steinöl vorkommende Kohlenwasserstoff ist noch nicht isolirt worden. Er scheint in grösster Menge in dem zwischen 120° und 140° siedenden Theil des Steinöls enthalten, welcher mit einer Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure behandelt das Trinitropetrol, $C_8H_7(NO_2)_3$, liefert.

In eine mit Vorlage versehene tubulirte Retorte bringt man 2 Th. concentrirter Schwefelsäure, 1 Th. Salpetersäure (1,5 spec. Gew.) und auf die Oberfläche der Flüssigkeit 2 Th. des Steinöls mit der Vorsicht, dass nicht sogleich Mischung eintritt, welche starkes Erhitzen und Verkohlen zur Folge haben würde. Nach 24 Stunden hat sich zwischen der Säure und dem Oel das Trinitropetrol krystallinisch abgeschieden, welches man auf einem mit Glasstückchen verstopften Trichter sammelt, mit Wasser wäscht und mit wenig Weingeist gelinde erwärmt; die in dem Weingeist vertheilten Krystalle bringt man auf ein Leinwandfilter, presst sie zwischen Papier und reinigt sie durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist. — Das Trinitropetrol krystallisirt in langen, weissen Nadeln, schmilzt bei 169°, erstarrt bei 156°, sublimirt bei ungefähr 175° und verpufft in höherer Temperatur; in Wasser ist es nicht, in Aether, Benzol und kaltem Weingeist wenig, in kochendem Weingeist mehr (in 16 Th.) löslich. Von Schwefelammonium wird es verwandelt in

Nitropetroldiamin, $\left.\begin{matrix} C_8H_7(NO_2) \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$. — Das Trinitropetrol wird in einer tubulirten Retorte mit weingeistigem Schwefelammonium übergossen, anhaltend Schwefelwasserstoff durchgeleitet und zuletzt gelinde erwärmt; nach einiger Zeit scheidet sich plötzlich Schwefel ab, worauf man den Weingeist und das überschüssige Schwefelammonium durch Destillation entfernt und den Rückstand mehreremal mit Weingeist auskocht. Aus der Lösung krystallisirt das Nitropetroldiamin heraus, das abgepresst, in Salzsäure gelöst, aus der salzsauren Lösung mit Ammoniak gefällt und endlich aus Weingeist umkrystallisirt wird. (In der Salzsäure bleibt eine unten zu beschreibende Verbindung ungelöst.) — Das Nitropetroldiamin krystallisirt in zolllangen, orangerothen Prismen, sublimirt bei 210°, schmilzt bei 215° und zersetzt sich in höherer Temperatur; in Wasser ist es nicht, in kaltem Weingeist wenig, in kochendem Weingeist leichter löslich. — Mit Säuren vereinigt es sich in ver-

schiedenen Verhältnissen. — Schwefelsaures Nitropetroldiamin: 1) $C_8H_{11}(NO_2)N_2, SH_2O_4$. Die Base wird mit heissem Wasser übergossen und Schwefelsäure bis zur vollständigen Lösung hinzugetropft; beim Erkalten krystallisirt diese Verbindung in ziemlich grossen gelblichen Prismen, die von Wasser zersetzt werden. 2) $C_8H_{11}(NO_2)N_2, 2SH_2O_4 + 2H_2O$. Es krystallisirt aus der Mutterlauge des vorigen Salzes beim langsamen Verdunsten über Schwefelsäure in grossen tafelförmigen Krystallen. 3) $2C_8H_{11}(NO_2)N_2, SH_2O_4 + 2H_2O$. Das Nitropetroldiamin wird mit nur so viel verdünnter Schwefelsäure gekocht, dass ein Theil ungelöst bleibt, die heiss filtrirte Flüssigkeit erstarrt nach einiger Zeit unter Abscheidung gelblicher Blättchen. — Salzsaures Nitropetroldiamin. Es sind zwei Verbindungen $C_8H_{11}(NO_2)N_2, 2HCl$ und $C_8H_{11}(NO_2)N_2, HCl$ bekannt. Die mit Platinchlorid vermischte salzsaure Lösung liefert beim Verdunsten über Schwefelsäure goldgelbe, sechsseitige, mikroskopische Tafeln, $C_8H_{11}(NO_2)N_2, 2HCl, 2PtCl_2 + 3H_2O$, die von Wasser unter Abscheidung der freien Base zersetzt werden.

Das Nitropetroldiamin liefert bei mehrtägigem Erhitzen mit Jodäthyl auf 110⁰ eine Verbindung, $\left.\begin{matrix}C_8H_7(NO_2)\\(C_2H_5)_2\\(C_2H_5)H\end{matrix}\right\}N_2, HJ$, die aus heissem Wasser in rothen Prismen anschiesst und aus deren Lösung Ammoniak Triäthylnitropetroldiamin in flimmernden citronengelben Schuppen fällt. Aus der Lösung in Weingeist und Aether scheidet es sich beim Verdampfen in Oeltropfen ab, die erst nach langer Zeit wieder krystallinisch erstarren. — Die salzsaure Lösung setzt nach dem Vermischen mit Platinchlorid büschelförmig gruppirte feine Nadeln ab, die schwachröthliche oder goldgelbe Farbe besitzen und $C_8H_8(NO_2)(C_2H_5)_3N_2, HCl, PtCl_2$ zusammengesetzt sind.

Bei der Einwirkung des Schwefelammoniums auf Trinitropetrol bildet sich mit dem Nitropetroldiamin eine in Salzsäure unlösliche, aus Alkohol in gelben Nadeln krystallisirende Verbindung, die nur durch oft wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist vom Schwefel zu befreien ist; die Zusammensetzung scheint $2(C_9H_9[NO_2]_2N) + H_2O$ zu sein. Sie löst sich nicht in Wasser, den Alkalien und verdünnten Säuren, wenig in Alkohol, Aether und Chloroform, leichter in heissen concentrirten Säuren und schmilzt bei 191⁰ bis 192⁰. Mit trocknem Chlorwasserstoff bildet sie eine weisse Verbindung, die an der Luft den Chlorwasserstoff wieder verliert und gelb wird.

Bei der Rectification des mit Schwefelsäure und Salpetersäure behandelten Steinöls bleibt ein dickes gelbes Oel, aus dem sich beim Stehen perlmutterglänzende Krystalle absetzen; sie sind isomerisch mit dem Trinitropetrol, schmelzen aber schon unter 100⁰. Bei einer anderen Darstellung gewannen Bussenius und Eisenstuck aus demselben Oel ähnlich aussehende Krystalle, die bei 155⁰ bis 156⁰ schmelzen und deren Zusammensetzung sehr nahe zur Formel $C_9H_9(NO_2)_3$ passte, wonach sie mit dem Trinitropetrol homolog wären. Sie lieferten mit Schwefelammonium eine in orangerothen flimmernden Blättchen krystallisirende Basis, $C_9H_{13}(NO_2)N_2$, die bei 208⁰ schmolz und bei 200⁰ wieder erstarrte.

Einbasische Säuren, $\left.\begin{matrix}Є_n H_{2n-9}Θ\\H\end{matrix}\right\}Θ$.

§. 426.

	Formel und Gewicht eines Molecüls.	Schmelzpunkt.	Siedepunkt.	Spec. Gewicht.	Spec. Gew. d. Dampfes (ber.).	Spec. Volumen (ber.).
Benzoesäure ...	$\left.\begin{matrix}Є_7 H_5 Θ\\H\end{matrix}\right\}Θ$ 122	121°	250°	1,201 (bei 21°)	4,22	130
Salylsäure	$\left.\begin{matrix}Є_7 H_5 Θ\\H\end{matrix}\right\}Θ$ 122	119° (114°,5)			4,22	130
αToluylsäure ...	$\left.\begin{matrix}Є_8 H_7 Θ\\H\end{matrix}\right\}Θ$ 136	76°,5	265°,5		4,71	152
βToluylsäure ...	$\left.\begin{matrix}Є_8 H_7 Θ\\H\end{matrix}\right\}Θ$ 136	über 100°			4,71	152
Cuminsäure	$\left.\begin{matrix}Є_{10} H_{11} Θ\\H\end{matrix}\right\}Θ$ 164	113°	über 250°		5,68	196

Diese unzersetzt schmelzenden und siedenden aromatischen Säuren besitzen alle, namentlich in höherer Temperatur, einen eigenthümlichen Geruch, sind schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. — Von zweien kennt man mehrere Modificationen, die sich in der Krystallform, dem Schmelzpunkt, der Löslichkeit in Wasser und in einigen Salzen unterscheiden; von den Modificationen der Benzoesäure ist bekannt, dass sie sich in einander überführen lassen.

In ihren Metamorphosen zeigen sie grosse Aehnlichkeit mit den fetten Säuren, $\left.\begin{matrix}Є_n H_{2n-1}Θ\\H\end{matrix}\right\}Θ$ (§. 113) und wir nehmen für beide Gruppen dieselbe Constitution an. Obgleich noch keine dieser aromatischen Säuren direct aus Kohlensäure und der Metallverbindung eines Alkoholradicals dargestellt ist, z. B. die Toluylsäure noch nicht nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}Є_7 H_7\\Na\end{matrix}\right\} + ЄΘ_2 = \left.\begin{matrix}Є_7 H_7\\ЄΘ\\Na\end{matrix}\right\}Θ,$$

Natriumbenzylat oder Natriumcressylat. — Toluylsaures Natrium.

welche der Bildung der Essigsäure:

$$\left.\begin{matrix}Є H_3\\Na\end{matrix}\right\} + ЄΘ_2 = \left.\begin{matrix}Є H_3\\ЄΘ_2\\Na\end{matrix}\right\}Θ,$$

Natriummethylat. — Essigsaures Natrium.

entsprechen würde, so machen doch viele Reactionen für die Toluylsäure oder Benzoesäure die durch obige rationelle Formel ausgedrückte

Constitution wahrscheinlich, namentlich auch die Bildung der Benzoesäure aus Cyanphenyl beim Kochen mit Alkalien:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\CN\end{matrix}\right\} + 2H_2O = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\CO\\H\end{matrix}\right\}O + NH_3.$$

Cyanphenyl, Benzonitril. Benzoesäure.

Benzoesäure lässt sich also auch betrachten als Ameisensäure, in der H durch C_6H_5 substituirt ist: $\left.\begin{matrix}C(C_6H_5)O\\H\end{matrix}\right\}O$.

Die aromatischen Säuren finden sich frei und gebunden im Thier- und Pflanzenreich, z. B. Benzoesäure im Harn und vielen Harzen. — Künstlich lassen sie sich nach vielen Methoden aus anderen Verbindungen darstellen, die zum Theil schon früher angegeben sind:

Aus den Alkoholen, $C_nH_{2n-6}O$ (§. 412), entsteht eine aromatische Säure mit gleichem Kohlenstoffgehalt bei der Oxydation oder beim Erhitzen mit concentrirtem weingeistigem Kali (aus Benzylalkohol entsteht Benzoesäure). — Aus denselben Alkoholen wird eine Säure mit 1 At. C mehr erhalten, wenn das Cyanür dieses Alkohols mit Kali gekocht wird (aus Benzylcyanür entsteht Toluylsäure).

Aus den Kohlenwasserstoffen, C_nH_{2n-6} (§. 414), bildet sich eine Säure, die 1 At. C mehr enthält, wenn das erste Chlorsubstitut in das Cyanür verwandelt und dieses mit weingeistigem Kali gekocht wird (aus Cyantoluol entsteht Toluylsäure). Einige dieser Kohlenwasserstoffe liefern beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure eine aromatische Säure, welche 2 At. C weniger enthält (aus Cymol entsteht Toluylsäure).

Die Aldehyde der aromatischen Säuren, $C_nH_{2n-8}O$, die in einigen flüchtigen Oelen vorkommen, liefern bei der Oxydation eine aromatische Säure mit gleichem Kohlenstoffgehalt (aus Bittermandelöl entsteht Benzoesäure).

Viele organische Verbindungen geben bei Behandlung mit gewissen Reagentien diese aromatischen Säuren; es kann z. B. die Benzoesäure aus der Hippursäure, Zimmtsäure, dem Populin; die Toluylsäure aus der Vulpinsäure dargestellt werden.

Viele Salze der aromatischen Säuren liefern bei der Destillation für sich oder mit Aetzkalk Acetone und Kohlenwasserstoffe, C_nH_{2n-6}; die Hauptzersetzung geschieht in der Regel nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\CO\\H\end{matrix}\right\}O = CO_2 + C_6H_6.$$

Benzoesäure. Benzol.

Wird das Salz nach dem Vermischen mit einem ameisensauren Salze destillirt, so geht ein Aldehyd über, Benzoesäure z. B. liefert Bittermandelöl (vergl. S. 229).

Mit Chlor und Brom entstehen Substitutionsproducte, ebenso beim Kochen mit Salpetersäure oder mit einer Mischung von Schwefelsäure

und Salpetersäure; aus der Benzoesäure können die beiden Nitroverbindungen $Є_7H_5(NΘ_2)Θ_2$ und $Є_7H_4(NΘ_2)_2Θ_2$ dargestellt werden. Reducirende Substanzen, z. B. Schwefelammonium, verwandeln diese Nitroverbindungen in Producte, welche den Alaninen (§. 159) entsprechen. Aus der Nitrobenzoesäure entsteht das Benzalanin, $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}N,\ \left.\begin{matrix}Є''Θ\\Є_6H_4\\H\end{matrix}\right\}Θ$,

welches sich zur Benzoesäure verhält, wie das Glycocoll zur Essigsäure.

Concentrirte Schwefelsäure oder Schwefelsäureanhydrid bildet mit den aromatischen Säuren zweibasische Sulfosäure:

$$\underset{\text{Benzoesäure.}}{\left.\begin{matrix}Є_6H_5\\Є''Θ\\H\end{matrix}\right\}Θ} + S''Θ_2,Θ = \underset{\text{Sulfobenzoesäure.}}{\left.\begin{matrix}Є_6H_4\\Є''Θ\end{matrix}\right\}Θ \atop \left.\begin{matrix}S''Θ_2\\H_2\end{matrix}\right\}Θ},$$

die beim Erhitzen mit überschüssiger Schwefelsäure unter Kohlensäureentwickelung in Disulfosäuren übergehen (§. 414).

Ueber die Bildung der zusammengesetzten Aether, Anhydride, Chlorüre und Amide vergleiche man §. 33, 5 und 2; §. 32, 1; §. 36, 1.

§. 427. **Benzoesäure**, $\left.\begin{matrix}Є_7H_5Θ\\H\end{matrix}\right\}Θ$. — Sie wurde zu Anfang des siebzehnten Jahrhunderts (von Vigenère) im Benzoeharz entdeckt, woraus sie zuerst durch Destillation für sich oder mit Wasser und Weingeist und dann durch Extraction mit Weingeist (Hagedorn 1671) oder Kalkmilch (Scheele 1775) gewonnen wurde. Später wies man sie auch im Harne nach (Rouelle 1776, Scheele 1785). — Die Benzoesäure findet sich im Benzoeharz (einige Sorten enthalten nach Kolbe und Lautemann [Ann. 115, 113] eine andere Säure), Drachenblut, Tolubalsam, Harz von Xanthorrhoea hastilis u. s. w.; im Castoreum, in frischem und namentlich gefaultem Harn (eben gelassenem Kuhharn kann sie durch Schütteln mit Aether entzogen werden) u. s. w. — Durch Oxydation entsteht sie aus Benzaldehyd (Bittermandelöl), Benzalkohol, Cumol, Zimmtaldehyd und Zimmtsäure, den Proteinsubstanzen; aus Chinasäure bildet sie sich bei trockner Destillation, aus Hippursäure durch Kochen mit Säuren und Alkalien u. s. w.

In einem flachen eisernen Gefäss von etwa 8 Zoll Durchmesser und 2 Zoll Höhe, auf welchem ein flacher, gut schliessender Trichter von Weissblech, mit weiter nur 1 Zoll hoher Oeffnung befestigt ist, wird grob gepulvertes Benzoeharz langsam erhitzt, von Zeit zu Zeit erkalten gelassen und das Harz umgestochen. Die durch die Oeffnung des Trichters sublimirende Benzoesäure sammelt man in einem geräumigen Kasten aus Holz oder Pappe, der auf der Oeffnung des Trichters befestigt ist (Mohr, Ann. 29, 177). — 8 Th. gepulvertes Benzoeharz werden mit 2 Th. Kalkhydrat und 16 Th. Wasser unter häufigem Umrühren 24 Stunden digerirt, dann nach Zusatz von noch 100 Th. Wasser einige Zeit gekocht, colirt und der Rückstand noch einige Mal mit Wasser ausgekocht; die

auf 32 Th. eingedampfte klare Flüssigkeit wird mit etwas überschüssiger Salzsäure vermischt und die nach dem Erkalten abgeschiedene Benzoesäure aus heissem Wasser umkrystallisirt (Wittstein). — Gepulvertes Benzoeharz wird in dem gleichen Volum Alkohol von 90 Proc. in der Wärme gelöst, rauchende Salzsäure bis zur beginnenden Fällung zugesetzt und destillirt; den Rückstand destillirt man nochmals nach Zusatz von Wasser, so lange Benzoeäther übergeht, digerirt die vereinigten Destillate zur Zersetzung dieses Aethers mit Natronlauge und fällt endlich die Benzoesäure mit Salzsäure (Wöhler, Ann. 49, 245). — Hippursäure kocht man eine Stunde mit concentrirter Salzsäure, sammelt nach vollständigem Erkalten die abgeschiedene Benzoesäure und reinigt sie durch Sublimation oder Destillation (die von der Benzoesäure abfiltrirte salzsaure Flüssigkeit wird auf Glycocoll verarbeitet, §. 160) (Dessaignes, Ann. 58, 322).

Die Benzoesäure sublimirt in ziemlich grossen, dünnen, weissen, undurchsichtigen Nadeln oder Blättchen, bildet bei freiwilligem Verdunsten ihrer weingeistigen oder ätherischen Lösung grössere Krystalle, schmeckt schwach sauer, schmilzt bei 121°, sublimirt in etwas höherer Temperatur und siedet bei 250°; die Dämpfe reizen stark zum Husten. Das specifische Gewicht der geschmolzenen Benzoesäure bei 121°,4 gegen das des Wassers bei 0° ist 1,0838, die feste Säure hat bei 21° das spec. Gew. 1,201. — Bei 0° löst sich 1 Th. Benzoesäure in 607 Th. Wasser, bei 100° in etwa 12 Th. Wasser, in Alkohol und Aether ist sie leicht löslich; sie schmilzt beim Kochen mit weniger Wasser als zur Lösung erforderlich ist und verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen.

Die Dämpfe der Benzoesäure, durch ein mit Bimsteinstückchen gefülltes, rothglühendes Rohr geleitet, zerfallen in Kohlensäure und Benzin; bei zu starkem Erhitzen entstehen noch Naphthalin und brenzliche Producte (Barreswil und Boudault). Dieselben Producte zugleich mit Benzophenon treten bei der Destillation der Benzoesäure mit überschüssigem Kalk auf (Mitscherlich, Ann. 9, 39).

Mit concentrirter Schwefelsäure oder Schwefelsäureanhydrid bildet sie Sulfobenzoesäure. Beim Erwärmen mit Bleisuperoxyd und mässig concentrirter Schwefelsäure wird der grösste Theil des Kohlenstoffs als Kohlensäure entwickelt. Chlor und Brom wirken nur langsam auf die Benzoesäure ein, damit Chlor- und Bromsubstitutionsproducte bildend; Salzsäure und chlorsaures Kalium oder Chlorkalk verwandeln sie ebenfalls in ein Chlorsubstitutionsproduct. Bei der Destillation mit Phosphorchlorid entsteht Benzoylchlorür.

Verdünnte Salpetersäure lässt die Benzoesäure unverändert, bei anhaltendem Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure oder Eintragen in ein Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure wird sie in Nitrobenzoesäure, bei mehrstündigem Kochen mit diesem Gemisch in Binitrobenzoesäure verwandelt.

Eine heisse, wässrige Lösung der Benzoesäure, mit Natriumamalgam behandelt, liefert Bittermandelöl, ein indifferentes krystallinisch erstarrendes Oel und eine ölige, wenig flüchtige Säure. Die alkalische Lösung der Benzoesäure scheint mit Natriumamalgam mehrere Säuren zu liefern (Kolbe, Ann. 118, 122).

Die verschluckte Benzoesäure tritt im Harn als Hippursäure wieder auf.

Die meisten benzoesauren Salze sind leicht löslich in Wasser und Weingeist; auf Zusatz einer stärkeren Säure zur wässrigen Lösung entsteht zuerst eine milchige Trübung, die darauf unter Abscheidung krystallinischer Benzoesäure wieder verschwindet. Die wässrige Lösung der Salze giebt mit Höllenstein und Bleizucker weisse, mit Eisenchlorid einen isabellfarbenen Niederschlag. — Bei der trocknen Destillation vieler benzoesauren Salze bilden sich Kohlensäure, Benzol, Benzophenon, dem Naphthalin ähnliche Kohlenwasserstoffe und andere Producte (vergl. benzoesaures Kupfer).

Benzoesaures Ammonium entsteht beim Auflösen von Benzoesäure in erwärmter concentrirter Ammoniakflüssigkeit und ist schwierig in Krystallen zu erhalten; beim Verdunsten der Lösung entweicht Ammoniak und es krystallisirt ein schwerer lösliches saures Salz (Verbindung von Benzoesäure mit dem neutralen Salz) heraus. Das trockne benzoesaure Ammonium zerfällt bei der Destillation für sich oder über glühenden Baryt geleitet in Benzonitril und Wasser.

Benzoesaures Kalium, $2(C_7H_5KO_2) + H_2O$, krystallisirt aus der heissen weingeistigen Lösung in büschelförmig vereinigten Nadeln. Bei der Darstellung des Essigsäureanhydrids aus Chlorbenzoyl und essigsaurem Kalium bleibt im Rückstande ein saures Salz, $C_7H_5KO_2, C_7H_6O_2$, das aus heissem Weingeist in perlmutterglänzenden Blättchen anschiesst.

Benzoesaures Barium, $C_7H_5BaO_2, H_2O$. Ziemlich leicht lösliche, perlmutterglänzende Blättchen, die über Schwefelsäure oder bei 100° das Krystallwasser verlieren.

Benzoesaures Calcium, $2(C_7H_5CaO_2) + 3H_2O$. Zolllange, atlasglänzende Nadeln.

Benzoesaures Blei, $2(C_7H_5PbO_2) + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag, der aus einer heissen Lösung in verdünnter Essigsäure sich beim Erkalten in glänzenden Schuppen absetzt.

Benzoesaures Kupfer. Bläulicher, beim Trocknen grün werdender Niederschlag. Bei trockner Destillation liefert er Kohlensäure, Benzoesäure, Benzol, Phenylalkohol, Phenyläther, Benzoesäure-Phenyläther, und wenn die Temperatur nicht zu hoch steigt, bleibt im Rückstande Salicylsäure (Ettling und Stenhouse, Ann. 53, 77 und 99. List und Limpricht, Ann. 90, 190).

Benzoesaures Silber, $C_7H_5AgO_2$. Weisser Niederschlag, der sich in kochendem Wasser löst und daraus in glänzenden Krystallblättchen anschiesst.

Salylsäure. Eine der Benzoesäure sehr ähnliche isomerische Säure hat Kolbe (Ann. 115, 187) aus der Chlorbenzoesäure dargestellt, deren Chlorid sich bei der Destillation der Salicylsäure mit Phosphorchlorid bildet. Einige Eigenschaften der auf gleiche Weise dargestellten Salylsäure führt Kekulé (Ann. 117, 158) noch an. Dieselbe Säure erhielt Griess (Ann. 117, 1) aus dem Benzalanin und dem Azobenzalanin und Otto aus der Chlorbenzoesäure und Bichlorbenzoesäure, die aus Mono- und Bichlorhippursäure dargestellt waren. — Natriumamalgam wird mit einer ziemlich gesättigten heissen wässrigen Lösung der Chlorsalylsäure übergossen und damit 12 bis 24 Stunden unter beständigem Erhitzen in Berührung gelassen, dann die alkoholische vom Quecksilber abgegossene Flüssigkeit mit Salzsäure übersättigt und die gefällte Salylsäure aus heissem Wasser umkrystallisirt (Kolbe, Otto). — Die heisse weingeistige Lösung des Benzalanins wird mit kochendem vorher mit salpetriger Säure gesättigtem Alkohol gemischt, während des Siedens noch salpetrige Säure hindurchgeleitet und nach dem Aufhören der Stickgasentwickelung der Weingeist durch Destillation entfernt; aus dem Rückstande gewinnt man durch Sublimation oder Krystallisation die reine Salylsäure.

Aehnlich verfährt man bei der Darstellung dieser Säure aus dem Azobenzalanin (Griess). — Die Salylsäure setzt sich aus heisser wässriger Lösung in kleinen meist mikroskopischen Krystallnadeln ab und wird beim freiwilligen Verdunsten einer Lösung in verdünntem Alkohol in zu Sternen gruppirten kleinen Nadeln erhalten; sie schmilzt bei 119° (Kolbe; 114°,5 Kekulé) und liefert bei der Sublimation der Benzoesäure sehr ähnliche Krystalle. Bei 0° lösen 237 Th. Wasser 1 Th. Säure, in heissem Wasser ist sie weit leichter löslich und beim Kochen mit weniger Wasser, als zur Lösung erforderlich ist, schmilzt der ungelöste Theil (wie auch bei der Benzoesäure Kekulé, Otto); beim Erkalten der heissen Lösung tritt zuerst milchige Trübung ein, welche später unter Abscheidung von Krystallflocken wieder verschwindet (Benzoesäure zeigt dieses Verhalten nicht, Kolbe; oder zeigt die milchige Trübung nur einen Augenblick, worauf die Flüssigkeit krystallinisch erstarrt, Otto). In Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. — Die Salze sind leichter löslich, als die der Benzoesäure und weichen in einigen Eigenschaften von diesen ab. — Das Bariumsalz, $C_7H_5BaO_2, H_2O$, schiesst in concentrisch gruppirten, zu harten Warzen vereinigten Krystallen an. — Das Calciumsalz, $2(C_7H_5CaO_2), 3H_2O$, bildet harte Warzen (das Calciumsalz der Benzoesäure krystallisirt beim Erkalten der wässrigen Lösung in zolllangen, atlasglänzenden Nadeln). — Das Silbersalz, $C_7H_5AgO_2$, ist ein krystallinischer Niederschlag, der aus kochendem Wasser in Blättchen anschiesst (Kolbe erhielt beim Kochen der Salylsäurelösung mit kohlensaurem Silber ein Salz, das annähernd $C_7H_5AgO_2, C_7H_6O_2$ zusammengesetzt war). — Kupfervitriol erzeugt in der ammoniakalischen Salylsäurelösung einen blassblauen, amorphen Niederschlag (das Kupfersalz der gewöhnlichen Benzoesäure scheidet sich krystallinisch ab).

Benzoèsäure aus Bittermandelöl mit weingeistigem Kali dargestellt. — Gregory (Ann. 87, 125) führt schon von dem Kaliumsalz dieser Benzoesäure an, dass es in Alkohol leicht löslich ist (während das der gewöhnlichen Benzoesäure sich nicht darin auflöst) und leicht und schön krystallisirt. Otto (Inauguraldiss., Greifswald 1861) fand Schmelzpunkt und Löslichkeit in Wasser von 0° bei dieser Säure wie bei der gewöhnlichen Benzoesäure, bei den Salzen aber bedeutende Abweichungen.

Das Kaliumsalz, $C_7H_5KO_2 + 3H_2O$, krystallisirt aus Alkohol in grossen durchsichtigen Blättern, verliert das Krystallwasser schon bei 100°, löst sich leicht in Weingeist und (auf wasserfreies Salz berechnet) in 1,5 Th. Wasser von 12° (das Kaliumsalz der gewöhnlichen Benzoesäure krystallisirt nach demselben ganz ähnlich, ist aber $C_7H_5KO_2 + 7H_2O$ zusammengesetzt, verliert das Krystallwasser nicht bei 100°, sondern erst bei 150° schwierig und bedarf 26,5 Th. Wasser von 12° zur Lösung).

Das Calciumsalz krystallisirt in kleinen, kugelig zusammengewachsenen Nadeln, die in 37,7 Th. Wasser von 12° löslich sind (das Calciumsalz der gewöhnlichen Benzoesäure löst sich in 28,6 Th. Wasser von 12°).

Benzoesäure aus Chlorbenzoesäure mit Natriumamalgam dargestellt; die Chlorbenzoesäure war aus gewöhnlicher Benzoesäure mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium erhalten. — Sie krystallisirt nie in deutlichen Krystallen, schmilzt bei 114° bis 115°, scheidet sich aus der heissen wässrigen Lösung zuerst milchig ab und löst sich schon in 123,7 Th. Wasser von 0°. — Das Calciumsalz schiesst in warzenförmigen Krystallen mit wechselndem Krystallwassergehalt an. Die sublimirte

Säure liefert ein Salz — $2(C_7H_5CaO_2) + 3H_2O$ —, welches deutliche, zu Kugeln vereinigte Nadeln bildet. Ein Theil des Salzes ($C_7H_5CaO_2$) löst sich in 14,4 Th. Wasser von 12° (Otto).

Beim Kochen des Terpentinöls mit Salpetersäure und Ausziehen des entstandenen Harzes mit Wasser hat Caillot (Ann. 64, 376) eine der Benzoesäure sehr ähnliche Säure gewonnen, die er Terebenzinsäure nennt und für welche er die nicht zulässige Formel $C_7H_7O_2$ giebt. Sie bildet weisse Nadeln, schmilzt bei 169°, siedet bei weit höherer Temperatur als Benzoesäure und bildet einen bei 130° (?) siedenden Aether.

§. 428. Chlorbenzoesäure, Chlorsalylsäure, $C_7H_5ClO_2$. — Es sind verschiedene mit ungleichen Eigenschaften begabte Verbindungen von dieser Zusammensetzung bekannt. Herzog stellte 1840 zuerst eine Chlorbenzoesäure durch Einwirkung des Chlorgases auf Benzoesäure im Sonnenlicht dar, unterwarf sie aber nicht der Analyse. Stenhouse (Ann. 55, 1) will ein Gemenge von ein-, zwei- und dreifach gechlorter Benzoesäure durch Behandeln heisser Benzoesäure- oder Zimmtsäurelösung mit Chlorgas, oder chlorsaurem Kalium und Salzsäure, oder Chlorkalk erhalten haben, trennte dieselben jedoch nicht. Field (Ann. 65, 55) bekam dagegen bei mehrtägigem Kochen der Benzoesäure mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium nur das Product $C_7H_5ClO_2$ und Otto (Inauguraldiss.) bestätigte die Richtigkeit dieser letzten Beobachtung. Chiozza (Ann. 83, 317) erhielt bei der Destillation der Salicylsäure mit Phosphorchlorid das Chlorür der Chlorbenzoesäure, welche später von Kolbe und Lautemann (Ann. 115, 183) und Kekulé (Ann. 117, 145) näher untersucht und von Kolbe und Lautemann Chlorsalylsäure genannt wurde. Otto stellte aus der Chlorhippursäure durch Kochen mit Salzsäure eine, wie es scheint, mit der Chlorsalylsäure identische Säure dar. Limpricht und Uslar (Ann. 102, 259) stellten eine von der vorigen (der Chlorsalylsäure) sehr abweichende Säure aus der Sulfobenzoesäure und wahrscheinlich dieselbe (Ann. 106, 35) aus dem Chlorcyanphenyl durch Kochen mit Salpetersäure dar. Griess (Ann. 113, 335; 117, 13) erhielt bei Zersetzung des Azobenzalanins mit Salzsäure eine Chlorbenzoesäure, die im Schmelzpunkte mit der aus Sulfobenzoesäure gewonnenen übereinstimmte. Eine Chlorbenzoesäure mit dem gleichen Schmelzpunkte bildet sich auch bei Behandlung der Benzoesäure aus Bittermandelöl (S. 810) mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium (Otto).

Nur die aus Sulfobenzoesäure, Salicylsäure und Hippursäure erhaltenen Säuren sind näher untersucht, vielleicht werden noch andere Modificationen unter den auf anderen Wegen gewonnenen Chlorbenzoesäuren aufgefunden.

Chlorbenzoesäure aus Sulfobenzoesäure.

In einer Retorte unterwirft man 1 Th. trockner Sulfobenzoesäure mit 2 Th. Phosphorchlorid der Destillation, entfernt aus dem Destillat durch Erhitzen auf 170° den grössten Theil des Phosphoroxychlorids und verwandelt das zurückbleibende Chlorbenzoylchlorür durch mehrstündiges Kochen mit Wasser in Chlorbenzoesäure, oder kocht das Chlorbenzoylchlorür mit Kalilauge und fällt die Chlorbenzoesäure mit Salzsäure. Sie wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. — Kleine gelbliche oder weisse Nadeln, deren Schmelz-

punkt zu 140° (Limpricht und Uslar) und 152° (Kolbe und Lautemann, Griess) angegeben ist, die schon in niedrigerer Temperatur sublimiren, sich in 2840 Th. Wasser bei 0°, leichter in kochendem Wasser, Weingeist und Aether lösen. Die heisse wässrige Lösung wird von Natriumamalgam nicht oder nur sehr schwierig verändert. Die trockne Säure liefert beim Schmelzen mit Kalihydrat Salicylsäure (durch die Eisenreaction zu erkennen). Rauchende Salpetersäure verwandelt sie in Nitrochlorbenzoesäure. — Das Kalium- und Natriumsalz trocknen zu gummigen Massen ein. — Das Bariumsalz, $2(C_7H_4ClBaO_2),3H_2O$, bildet leicht lösliche, nadelförmige, das Calciumsalz, $2(C_7H_4ClCaO_2),3H_2O$, leicht lösliche schuppige Krystalle. — Das Silbersalz, $C_7H_4ClAgO_2$, ist ein aus mikroskopischen Nadeln bestehender Niederschlag.

Chlorbenzoesäure aus Salicylsäure, Chlorsalylsäure.

Salicylsäure oder Gaultheriaöl wird mit Phosphorchlorid (von jedem 1 Mol.) destillirt und der zwischen 200° bis 250° siedende Theil (Chlorsalylchlorür) durch Behandlung mit heissem Wasser in Chlorsalylsäure verwandelt (Chiozza, Kekulé). — Da der so dargestellten Chlorsalylsäure (nach Kolbe und Lautemann) noch Salicylsäure beigemengt ist, die schwierig entfernt werden kann, so erhitzt man vortheilhafter 1 Mol. salicylsaures Natrium mit 2 Mol. Phosphorchlorid und zerlegt den über 240° siedenden Theil des Destillats mit kochendem Wasser; die abgeschiedene Chlorsalylsäure ist nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein.

Die Chlorsalylsäure krystallisirt in langen, weissen, seideglänzenden Nadeln, aus ätherischer Lösung in grossen Krystallen, schmilzt leicht in siedendem Wasser, im trocknen Zustande bei 140° (Kolbe und Lautemann) oder 137° (Kekulé), löst sich in 881 Th. Wasser von 0°, leichter in kochendem Wasser, Weingeist und Aether. Von Natriumamalgam wird sie leicht in Salylsäure verwandelt. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht Salicylsäure. — Das Bariumsalz, $C_7H_4ClBaO_2,H_2O$, besteht aus leicht löslichen, blendend weissen Krystallwarzen. — Das Calciumsalz ist $C_7H_4ClCaO_2,H_2O$ zusammengesetzt. — Das Silbersalz, $C_7H_4ClAgO_2$, wird aus der heissen Lösung des Ammoniumsalzes durch salpetersaures Silber in kleinen schweren Krystallen gefällt und krystallisirt aus heissem Wasser in grossen Krystallschuppen.

Chlorbenzoesäure aus gechlorter Hippursäure.

Das Gemenge von einfach und zweifach gechlorter Hippursäure, welches sich bei der Behandlung der Hippursäure mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium bildet, wird mehrere Stunden mit concentrirter Salzsäure in einer Retorte gekocht. Die beim Erkalten theils in der Retorte abgeschiedene, theils in der Vorlage befindliche Krystallmasse wird mit kaltem Wasser gewaschen, in Ammoniak gelöst, die filtrirte Lösung mit Salzsäure gefällt und der Niederschlag von einfach und zweifach gechlorter Benzoesäure mit Wasser ausgekocht, worin die Monochlorbenzoesäure bei weitem löslicher ist. — Die Säure krystallisirt in kleinen weissen Nadeln. Sie schmilzt in heissem Wasser und die Lösung wird beim Erkalten nicht milchig, sondern die Säure scheidet sich sogleich in Krystallen ab; im trocknen Zustande schmilzt sie bei 127° bis 128°. 1 Th. Säure löst sich in 965 Th. Wasser von 0°. Von Natriumamalgam wird sie in Salylsäure verwandelt. — Das Bariumsalz, $C_7H_4BaClO_2 + 2H_2O$, krystallisirt in kleinen Nadeln (Otto).

Chlorbenzoesäure aus gewöhnlicher Benzoesäure mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium dargestellt.

Nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser bildet sie kleine weisse Nadeln, die der vorigen Säure gleichen, schmilzt aber schon in niedrigerer Temperatur und löst sich in 855 Th. Wasser von 0°, mit Natriumamalgam bildet sie eine bei 114° bis 115° schmelzende und in 123,7 Th. Wasser von 0° lösliche Säure (siehe oben). — Das Bariumsalz, $C_7H_4BaClO_2 + 2H_2O$, besteht aus kleinen farblosen Nadeln (Otto).

Bichlorbenzoesäure, Bichlorsalylsäure, $C_7H_4Cl_2O_2$. — Das Chlorür der Monochlorsalylsäure geht bei wiederholten Destillationen in das Chlorür der Bichlorsalylsäure über; mit Alkohol liefert es den Bichlorsalylsäureäther, mit Kali aber Monochlorsalylsäure (Kekulé, Ann. 117, 155). Bei Zersetzung der Bichlorhippursäure mit Salzsäure entsteht Bichlorbenzoesäure (vergl. vorige Säure).

Die Bichlorbenzoesäure gleicht in vielen Eigenschaften der Monochlorbenzoesäure; sie schmilzt bei 197°, lässt sich unzersetzt sublimiren und löst sich in 1163 Th. Wasser von 0°. Von Natriumamalgam wird sie in Salylsäure verwandelt. — Das Bariumsalz, $2(C_7H_3Cl_2BaO_2),3H_2O$, krystallisirt in kugelig oder büschelförmig vereinigten Nadeln. — Das Calciumsalz, $C_7H_3Cl_2CaO_2,H_2O$, setzt sich in harten Warzen ab. — Das Silbersalz, $C_7H_3Cl_2AgO_2$, krystallisirt aus kochendem Wasser in blumenkohlartigen Krystallformen.

Diese Bichlorbenzoesäure löst sich leicht in concentrirter Salpetersäure, Wasser fällt aber nicht die Lösung; neutralisirt man theilweise, so setzt sich ein gelbliches, auch nach längerem Stehen nicht krystallisirendes Oel ab, wahrscheinlich Nitrobichlorbenzoesäure (Otto).

Brombenzoesäure, $C_7H_5BrO_2$. — Sie wurde vorzüglich von Peligot (1836, Journ. f. prakt. Chem. 8, 257) untersucht. Er liess benzoesaures Silber langsam Bromdämpfe absorbiren, behandelte das Product mit Alkohol und Aether und erhielt beim Verdunsten der Lösung Brombenzoesäure als Oel, welches bald zu einer harten krystallinischen Masse erstarrte; sie schmilzt bei 100°, destillirt bei 250°, löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. — Das Bleisalz fällt aus der Lösung des Kaliumsalzes auf Zusatz von Bleizucker in gelben Krystallkörnern. — Das Silbersalz, $C_7H_4BrAgO_2$, setzt sich aus der Lösung in warmem Wasser in gelben voluminösen Krystallen von scheinbar sphärischer Gestalt ab.

Von Griess (Ann. 113, 336) aus Azobenzalanin und Bromwasserstoffsäure dargestellte Brombenzoesäure bildet leicht flüchtige, weisse Krystalle. Nach demselben (Ann. 117, 25) entsteht bei Einwirkung des Broms auf dieselbe Verbindung eine in langen perlmutterglänzenden Blättchen anschiessende Brombenzoesäure, $C_7H_5BrO_2$, die nicht mit der vorhergehenden identisch zu sein scheint (vielleicht Bromsalylsäure ist). Mit dieser bildet sich auch Tribrombenzoesäure, $C_7H_3Br_3O_2$, in kleinen, nadelförmigen, ohne Zersetzung flüchtigen Krystallen.

Jodbenzoesäure, $C_7H_5JO_2$ (Griess l. c.). — Wird aus Azobenzalanin und Jodwasserstoffsäure dargestellt. Sie krystallisirt in Na-

deln, ist schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich, sublimirt unzersetzt und wird von rauchender Salpetersäure in Nitrojodbenzoesäure verwandelt. — Jodbenzoesaures Silber, $C_7H_4JAgO_2$, ist weiss und unlöslich in Wasser und Alkohol.

Cyanbenzoesäure und wahrscheinlich auch Fluorbenzoesäure entstehen nach Griess bei Zerlegung des Azobenzalanins mit Cyan und Fluorwasserstoffsäure.

Nitrobenzoesäure, $C_7H_5(NO_2)O_2$. — Von Plantamour wurde sie 1839 (Ann. 30, 349) durch Kochen der Zimmtsäure mit Salpetersäure erhalten, von Mulder (Ann. 34, 297) und Marchand (Journ. f. prakt. Chem. 18, 254) für Nitrobenzoesäure erkannt. — Man gewinnt sie aus der Benzoesäure und den Verbindungen, welche bei der Oxydation Benzoesäure liefern, bei Behandlung mit Salpetersäure.

Benzoesäure wird anhaltend mit Salpetersäure gekocht (Mulder); oder Benzoesäure mit dem doppelten Gewicht Salpeter gemengt und mit einem diesem gleichen Gewicht concentrirter Schwefelsäure zusammengerieben und in einer Porzellanschale zum Schmelzen erhitzt; beim Erkalten erhärtet das Kaliumsalz unten in der Schale zuerst und die noch geschmolzene Nitrobenzoesäure kann abgegossen werden (Gerland, Ann. 91, 186); vortheilhafter soll es sein, das innige Gemenge von Salpeter und Benzoesäure nach und nach in 3 Th. englischer Schwefelsäure unter Umrühren einzutragen (Ernst, Centralbl. 1860, 622). Am leichtesten erhält man die Nitrobenzoesäure durch allmäliges Eintragen geschmolzener Benzoesäure in ein Gemisch von 2 Th. concentrirter Schwefelsäure und 1 Th. Salpetersäure und gelindes Erwärmen während einer halben Stunde; Wasser fällt dann reine Nitrobenzoesäure (Voit, Ann. 99, 101).

Die sublimirte Nitrobenzoesäure bildet feine, weisse Nadeln, die aus heissem Wasser abgeschiedene besteht aus kleinen zusammengehäuften Krystallen; sie beginnt schon zu sublimiren bei 110°, schmilzt bei 127°, unter Wasser dagegen schon unter 100°, bei der Destillation zersetzt sie sich. Bei 10° lösen 400 Th. Wasser 1 Th. Säure, bei 100° 10 Th. Wasser 1 Th. Säure, in Aether und Alkohol ist sie leicht löslich.

Die Nitrobenzoesäure lässt sich in Chlorgas unverändert sublimiren, wird bei anhaltendem Kochen mit Salpetersäure (in Binitrobenzoesäure) zersetzt, löst sich in concentrirter Schwefelsäure und bildet beim Erwärmen damit wahrscheinlich eine Sulfosäure, giebt bei der Destillation mit Phosphorchlorid Nitrobenzoylchlorür und wird von Schwefelammonium oder Eisen und Essigsäure in Benzalanin übergeführt. Im thierischen Organismus verwandelt sie sich in Nitrohippursäure.

Die Salze der Nitrobenzoesäure sind meistens leicht löslich in Wasser, verpuffen beim Erhitzen und geben vorher in der Regel etwas Nitrobenzol.

Nitrobenzoesaures Barium, $C_7H_4(NO_2)BaO_2 + 2H_2O$. Schöne glänzende Krystalle. — Nitrobenzoesaures Calcium, $C_7H_4(NO_2)CaO_2 + H_2O$. Kleine weisse Krystalle. — Nitrobenzoesaures Blei, $C_7H_4(NO_2)PbO_2$. Sternförmige Krystalle, welche sich beim Erkalten einer heissen Mischung von wässriger Benzoesäure und Bleiessig absetzen. — Nitrobenzoesaures Silber, $C_7H_4(NO_2)AgO_2$. Weisser Niederschlag, der sich aus heisser wässriger Lösung in glänzenden Blättchen absetzt.

Binitrobenzoesäure, $C_7H_4(NO_2)_2O_2$. — Sie wurde 1849 von Cahours (Ann. 69, 241) durch Erhitzen der Benzoesäure mit einer Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure dargestellt. — In die Mischung von 2 Th. concentrirter Schwefelsäure und 1 Th. Salpetersäure wird Benzoesäure eingetragen und 6 Stunden gekocht, während von Zeit zu Zeit etwas concentrirte Salpetersäure nachgegossen wird; beim Erkalten setzt sich Binitrobenzoesäure in glänzenden Krystallen ab (Voit, Ann. 99, 104). — Aus heisser Salpetersäure krystallisirt die Binitrobenzoesäure in harten, glänzenden Krystallen, aus heissem Wasser in glänzenden Blättchen oder kurzen Prismen; sie schmilzt bei wenig erhöhter Temperatur, lässt sich unverändert sublimiren, löst sich kaum in kaltem, schwierig in heissem Wasser, leichter in Alkohol und Aether. Concentrirte Schwefelsäure löst sie in gelinder Wärme, beim Erhitzen tritt Zersetzung ein. Schwefelammonium verwandelt sie in Biamidobenzoesäure.

Das Ammoniumsalz, $C_7H_3(NO_2)_2(NH_4)O_2$, besteht aus zarten seideglänzenden Nadeln. — Das Bariumsalz, $C_7H_3(NO_2)_2BaO_2$ (bei 100°), scheidet sich aus der heissen Lösung in gelblichen Warzen ab. — Das Silbersalz, $C_7H_3(NO_2)AgO_2$, ist ein weisses Pulver.

Chlornitrobenzoesäure, $C_7H_4Cl(NO_2)O_2$. — Chlorbenzoesäure (aus Sulfobenzoesäure dargestellt) löst sich langsam in rauchender Salpetersäure und wenn man nach einigen Stunden mit Wasser vermischt, so setzen sich allmälig wasserhelle Tafeln der Chlornitrobenzoesäure ab. — Sie lösen sich leicht in Weingeist und Aether, krystallisiren beim freiwilligen Verdunsten der ätherischen Lösung in Prismen, schmelzen beim Erwärmen mit Wasser, lösen sich dann in der Siedhitze, ohne sich aber beim Erkalten wieder abzuscheiden. Die trockne Säure schmilzt bei 118°. — Das Bariumsalz, $C_7H_3Cl(NO_2)BaO_2 + H_2O$, bildet leicht lösliche, warzige Krystalle. — Das Silbersalz, $C_7H_3Cl(NO_2)AgO_2$ (+ aq.?), wird aus der concentrirten Lösung der Säure durch Silberlösung in kleinen, glänzenden Blättchen gefällt (Limpricht und Uslar, Ann. 102, 261). — Die Chlorsalylsäure (aus Salicylsäure dargestellt) löst sich rasch in der concentrirtesten Salpetersäure und nach einigen Tagen scheiden sich aus der Lösung grosse rhombische Krystalle ab. Wasser fällt aus der Mutterlauge ein weisses Krystallpulver. In siedendem Wasser löst sie sich unter theilweisem Schmelzen und beim Erkalten krystallisirt sie in langen, glatten, der Benzoesäure sehr ähnlichen Nadeln, schmilzt bei 150° und sublimirt theilweise ohne Zersetzung (Kekulé, Ann. 117, 154). — Die Chlorbenzoesäure (aus Chlorhippursäure dargestellt) löst sich in rauchender Salpetersäure und scheidet nach einigen Tagen kleine, derbe, weisse Nadeln von Chlornitrobenzoesäure aus, die aus heissem Wasser in kleinen, weissen, verfilzten Nadeln krystallisiren, bei 205° schmelzen und sich in heissem Wasser, ohne vorher zu schmelzen, lösen (Otto).

§. 429. Sulfobenzoesäure, $C_7H_6SO_5$. — Sie wurde 1834 von Mitscherlich (Ann. 12, 314) entdeckt, später von Fehling (Ann. 27, 322) und ausführlicher von Limpricht und Uslar (Ann. 102, 249; 106, 27) untersucht. — Die von ihr abgeleiteten Verbindungen sind im Folgenden zusammengestellt.

Bei Einwirkung des Schwefelsäureanhydrids entsteht — wie fast immer bei der Bildung der Sulfosäuren — aus der einbasischen Benzoesäure eine zweibasische Säure (vergl. S. 22), deren rationelle Formel $\left.\begin{matrix}H\\CO\\C_6H_4\\SO_2\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\ \\ \\O\end{matrix}$ oder mehr zusammengezogen $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{S}O_2\\C_7\overset{\prime\prime}{H}_4O\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}$ ist; sie bildet neutrale und saure Salze und neutrale und saure Aether:

$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{S}O_2\\C_7\overset{\prime\prime}{H}_4O\\K_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}$, $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{S}O_2\\C_7\overset{\prime\prime}{H}_4O\\HK\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}$; $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{S}O_2\\C_7\overset{\prime\prime}{H}_4O\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}$, $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{S}O_2\\C_7\overset{\prime\prime}{H}_4O\\(C_2H_5)H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}$

Neutrales sulfobenzoesaures Kalium. Saures sulfobenzoesaures Kalium. Neutraler Sulfobenzoesäure-Aethyläther. Saurer Sulfobenzoesäure-Aethyläther.

besitzt ein Chlorür und Oxychlorür:

$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{S}O_2\\C_7\overset{\prime\prime}{H}_4O\\Cl_2\end{matrix}\right\}$ und $\left.\begin{matrix}H\\\overset{\prime\prime}{S}O_2\\C_7\overset{\prime\prime}{H}_4O\\Cl\end{matrix}\right\}O$;

Sulfobenzoylchlorür. Sulfobenzoyloxychlorür.

ein neutrales Amid und eine Aminsäure:

$\left.\begin{matrix}H_2\\\overset{\prime\prime}{S}O_2\\C_7\overset{\prime\prime}{H}_4O\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\ \\N\end{matrix}$ und $\left.\begin{matrix}H_2\\\overset{\prime\prime}{S}O_2\\C_7\overset{\prime\prime}{H}_4O\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\ \\O\end{matrix}$.

Sulfobenzid. Sulfobenzaminsäure.

Diese Aminsäure wird durch Phosphorchlorid in Sulfobenzaminsäurechlorür, $\left.\begin{matrix}H_2\\\overset{\prime\prime}{S}O_2\\C_7\overset{\prime\prime}{H}_4O\\Cl\end{matrix}\right\}N$, verwandelt, das mit Ammoniak wieder in Sulfobenzamid übergeht. Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure entsteht Disulfobenzolsäure (§. 423).

Auf in einem Kolben befindliche Benzoesäure leitet man die Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid, welche durch Erhitzen des Nordhäuser Vitriolöls in einer Retorte entwickelt werden. Ist der Inhalt des Kolbens in eine gleichförmige, zähe, braune Masse verwandelt, so lässt man einige Stunden in gelinder Wärme stehen, vermischt vorsichtig mit Wasser, filtrirt von der nach 24 Stunden abgeschiedenen Benzoesäure, digerirt das Filtrat mit so viel kohlensaurem Blei, dass sicher alle freie Schwefelsäure gefällt wird, filtrirt wieder, fällt aus dem Filtrat mit Schwefelwasserstoff alles noch gelöste Blei, theilt die Flüssigkeit dann in zwei gleiche Theile, von welchen der eine mit kohlensaurem Barium neutralisirt und darauf mit dem andern vermischt wird; beim Erkalten oder nach der Concentration setzen sich grosse durchsichtige Krystalle von saurem sulfobenzoesaurem Barium ab, aus welchem mit Schwefelsäure (oder aus dem Bleisalz mit Schwefelwasserstoff) die Sulfobenzoesäure dargestellt wird.

Beim Verdunsten der Lösung in gelinder Wärme bleibt die Sulfobenzoesäure als dicker Syrup, der über Schwefelsäure allmälig kry-

stallinisch erstarrt, an feuchter Luft zerfliesst, sich sehr leicht in Wasser löst und eine sehr hohe Temperatur ohne Zersetzung ertragen kann. — Die Salze der Sulfobenzoesäure scheinen alle löslich in Wasser und viele saure Salze sind durch grosse Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet; das Krystallwasser verlieren die meisten erst in sehr hoher Temperatur, ohne dann eine tiefer eingreifende Zersetzung zu erleiden.

Sulfobenzoesaures Kalium. Saures, $C_7H_5KSO_5 + 5H_2O$. Lange glasglänzende Nadeln, die an der Luft verwittern.

Sulfobenzoesaures Barium. Neutrales, $C_7H_4Ba_2SO_5$. Sehr leicht lösliche undeutliche Krystalle. Saures, $2(C_7H_5BaSO_5) + 3H_2O$. Schiefe rhombische Säulen, in 20 Th. Wasser von 20° löslich und das Krystallwasser erst bei 200° verlierend.

Sulfobenzoesaures Blei. Neutrales, $C_7H_4Pb_2SO_5 + 2H_2O$. In kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche, feine, strahlig vereinigte Nadeln.

Sulfobenzoesaures Silber. Neutrales, $C_7H_4Ag_2SO_5 + H_2O$. Kleine gelbliche Krystalle.

Die Sulfosalylsäure (die Salylsäure war aus Chlorhippursäure dargestellt) gleicht vollkommen der Sulfobenzoesäure, bildet aber mit Kalium ein saures Salz, $2(C_7H_5KSO_5) + 5H_2O$, das luftbeständig ist und das Krystallwasser erst bei 100° verliert (Otto).

Nitrosulfobenzoesäure, $C_7H_5(NO_2)SO_5$. — Trockne Sulfobenzoesäure wird in ein Gemisch aus 2 Th. concentrirter Schwefelsäure und 1 Th. Salpetersäure eingetragen, nach einiger Zeit mit Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Barium neutralisirt und das Filtrat verdunstet; es krystallisirt zuerst salpetersaures, später nitrosulfobenzoesaures Barium heraus. — Die freie Säure schiesst aus der concentrirten wässrigen Lösung in gut ausgebildeten Krystallen an, die bei Digestion mit Schwefelammonium Amidosulfobenzoesäure liefern.

Nitrosulfobenzoesaures Barium. Neutrales, $C_7H_3(NO_2)Ba_2SO_5 + 3H_2O$ (oder $1\frac{1}{2}H_2O$). Warzenförmige leicht lösliche Krystalldrusen. Saures, $C_7H_4(NO_2)BaSO_5 + 2H_2O$. Kleine, wasserhelle, concentrisch vereinigte prismatische Krystalle. — Das Silbersalz ist leicht löslich.

Die Amidosulfobenzoesäure, $C_7H_5(NH_2)SO_5$, krystallisirt in concentrisch vereinigten, weissen Nadeln, die in heissem Wasser leicht, weniger in Weingeist, kaum in Aether löslich sind, stark sauer reagiren, im Glasrohr erhitzt verkohlen ohne vorher zu schmelzen, mit Säuren keine Verbindung eingehen und in ammoniakalischer Lösung mit Silberlösung einen weissen, beim Erhitzen mit der Flüssigkeit sich schwärzenden Niederschlag geben (Limpricht und Uslar, Ann. 106, 27).

§. 430. Thiobenzoesäure, C_7H_6OS. — Von Cloez (Ann. 115, 27) durch Vermischen von Chlorbenzoyl mit einer weingeistigen Schwefelkaliumlösung dargestellt. — Der Alkohol wird im Wasserbade verdunstet und der in Wasser gelöste Rückstand mit Salzsäure versetzt, wodurch ein nach Mercaptan riechendes Oel abgeschieden wird, das nach einiger Zeit Krystalle der Thiobenzoesäure absetzt. — Aus Schwefelkohlenstoff krystallisirt sie in kleinen, geruch- und geschmacklosen, rhombischen Tafeln, die gegen 120° schmelzen, zwischen 160° bis 180° unter Schwefelwasserstoffentwickelung anfangen sich zu zersetzen und bei 300° eine

tiefer eingreifende Zersetzung erleiden; sie ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und Aether.

Mit Basen bildet die Thiobenzoesäure gut krystallisirende Salze, deren Lösung in Bleisalzen einen weissen, beständigen Niederschlag hervorbringt.

§. 431. Benzoweinsäure, $C_{11}H_{10}O_7$ $\left(\left.\begin{matrix}C_4H_3(C_7H_5O)O_4\\ H_2\end{matrix}\right\}O_2?\right)$ (Dessaignes, Jahresber. 1857, 307). — Das beim Erhitzen gleicher Aequivalente Benzoesäure und Weinsäure auf 150° im zugeschmolzenen Rohr entstehende braune Liquidum setzt in heissem Wasser gelöst Benzoesäure ab, die abgedampfte Mutterlauge löst sich theilweise in Natronlauge und die mit Kohle entfärbte und mit Salzsäure schwach übersättigte Lösung setzt warzenförmige Anhäufungen mikroskopischer Krystalle von Benzoweinsäure ab. — Sie ist löslicher in Wasser als Benzoesäure, aber weniger löslich in Weingeist, schmilzt in höherer Temperatur als Benzoesäure, giebt ein aus Benzoesäure bestehendes Sublimat und lässt einen braunen, wie erhitzte Weinsäure riechenden Rückstand. Die kalt gesättigte Lösung der Säure giebt mit Kalkwasser, Eisenchlorid und salpetersaurem Silber keinen, mit concentrirter Bleizuckerlösung einen schwachen Niederschlag; die mit Ammoniak gesättigte Lösung wird von Eisenchlorid blassgelb gefällt und in der zu ein Viertel mit Ammoniak gesättigten Flüssigkeit bringt salpetersaures Silber einen $C_{11}H_8Ag_2O_7$ zusammengesetzten Niederschlag hervor.

§. 432. αToluylsäure, $\left.\begin{matrix}C_8H_7O\\ H\end{matrix}\right\}O$. — Die mit der Benzoesäure homologe Säure scheint die von Strecker 1860 (Ann. 113, 64) entdeckte αToluylsäure zu sein und soll deshalb zuerst beschrieben werden.

Die Vulpinsäure (§. 367) zerlegt sich beim Kochen mit Barythydrat in Methylalkohol, Oxalsäure und αToluylsäure. — Die vom oxalsauren Barium abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Kohlensäure vom überschüssigen Barium befreit, das eingedampfte Filtrat mit Salzsäure vermischt und der Niederschlag durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, Weingeist oder Aether gereinigt.

Farblose, breite, sehr dünne, schön irisirende Blätter, die der Benzoesäure gleichen, bei 76°,5 unter starker Volumvergrösserung schmelzen, unter 100° zum Husten reizende Dämpfe verbreiten und bei 265°,5 unverändert sieden. Die Säure löst sich wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser, worin der Ueberschuss derselben schmilzt; beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung scheidet sich die Säure zuerst flüssig ab. Alkohol und Aether lösen sie leicht.

Mit mässig verdünnter Schwefelsäure und Braunstein oder chromsaurem Kalium liefert sie Kohlensäure, Ameisensäure, Bittermandelöl und Benzoesäure. — Rauchende Salpetersäure löst sie beim Erwärmen leicht und beim Erkalten scheiden sich farblose, nadelförmige Krystalle einer Nitrosäure ab, die mit den Alkalien gelblich gefärbte Salze bildet. Die Salze der αToluylsäure mit den Metallen der Alkalien und alkalischen Erden lösen sich leicht und krystallisiren schwierig; Silber-

lösung fällt aus der ammoniakalischen Lösung kleine, farblose, in heissem Wasser lösliche Blättchen.

Die von Cannizzaro (1855, Ann. de Chim. et de Phys. 45, 468) aus dem Cyanbenzyl durch Kochen mit Alkalien dargestellte Toluylsäure schmolz unter 100⁰ und scheint deshalb ebenfalls αToluylsäure gewesen zu sein.

βToluylsäure wurde 1847 von Noad (Ann. 63, 287) durch Oxydation des Cymols dargestellt und untersucht; schon früher beobachteten Gerhardt und Cahours (Ann. 38, 101) das Auftreten einer krystallisirten Säure bei Einwirkung der Salpetersäure auf Cymol. — 1 Th. Cymol wird mit 4 Th. eines Gemisches aus gewöhnlicher Salpetersäure mit dem Sechsfachen Wasser in einer geräumigen Retorte unter häufigem Zurückgiessen des Uebergegangenen gekocht, bis keine Oeltropfen mehr bemerkbar sind; beim Erkalten scheidet sich die βToluylsäure in Krystallen ab. Bei Anwendung concentrirterer Salpetersäure ist die Operation früher beendet, die Toluylsäure aber mit Nitrotoluylsäure verunreinigt, welche schwierig durch Verwandlung in die Bariumsalze und Ausziehen mit kaltem Wasser — worin das der Nitrosäure schwerer löslich ist — zu trennen sind.

Feine weisse Nadeln, die über 100^0 schmelzen, aber schon früher in grosser Menge sublimiren; sie lösen sich wenig in kaltem Wasser, reichlich in heissem Wasser, Alkohol und Aether.

Von Salpetersäure wird die Toluylsäure in Nitrotoluylsäure verwandelt, bei der Destillation mit Kalk zerfällt sie in Kohlensäure und Toluol. Im Organismus geht sie in Tolursäure über (Kraut, Ann. 98, 360).

Toluylsaures Barium, $\mathrm{C_8H_7BaO_2}$. Leicht lösliche undeutliche Krystalle. — Toluylsaures Silber, $\mathrm{C_8H_7AgO_2}$ (zuweilen $+ 2\,\mathrm{H_2O}$, Kraut). Käsiger Niederschlag, aus heissem Wasser in kleinen Nadeln krystallisirend.

Jodtoluylsäure, $\mathrm{C_8H_7JO_2}$. — Aus Azotolalanin mit Jodwasserstoff dargestellt krystallisirt sie in weissen Blättchen oder Nadeln, welche sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösen (Griess).

Nitrotoluylsäure, $\mathrm{C_8H_7(NO_2)O_2}$ (Noad l. c.). — Cymol wird mit rauchender Salpetersäure gekocht. — Aus heissem Alkohol schiesst sie bei freiwilligem Verdunsten in prachtvollen, blassgelben Prismen an, die sich in kaltem Wasser wenig lösen. — Das Bariumsalz, $\mathrm{C_8H_6(NO_2)BaO_2}$, wird aus dem Ammoniumsalz durch Chlorbarium als käsiger Niederschlag gefällt, der sich in heissem Wasser löst und beim Erkalten in sternförmig gruppirten Krystallen anschiesst. — Das Silbersalz, $\mathrm{C_8H_6(NO_2)AgO_2}$, ist ein käsiger Niederschlag, aus heissem Wasser federartig krystallisirend.

Binitrotoluylsäure, $\mathrm{C_8H_6(NO_2)_2O_2}$ (Temple, Ann. 115, 278). Die vorige Verbindung wird zwei Tage mit dem dreifachen Gewicht einer Mischung gleicher Theile rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure digerirt und mit Wasser die Binitrotoluylsäure gefällt. — Das Silbersalz, $\mathrm{C_8H_5Ag(NO_2)_2O_2}$, ist ein weisser Niederschlag.

Oxatolylsäure, $\mathrm{C_{16}H_{16}O_3}$. — Sie bildet sich beim Kochen der Vulpinsäure mit verdünnter Kalilauge (§. 367) (Strecker und Möller, Ann. 113, 69), wird aus der kalischen Lösung mit Salzsäure gefällt und aus Weingeist umkrystallisirt. — Farblose, vierseitige Säulen, die ziemlich hart und

52*

spröde sind, sich kaum in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösen, bei 154° schmelzen und sich in höherer Temperatur unter Zersetzung verflüchtigen. Rauchende Salpetersäure löst sie mit rother Farbe, welche beim Erwärmen verschwindet und Wasser fällt dann eine gelbe, harzige Masse. Die Oxatolylsäure reagirt stark sauer und bildet mit den Alkalien leicht, mit den alkalischen Erden schwer lösliche Salze. — Oxatolylsaures Barium, $C_{16}H_{15}BaO_3 + 2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag, aus verdünntem Weingeist in warzigen Krystallen und glänzenden Blättchen anschiessend. — Oxatolylsaures Silber, $C_{16}H_{15}AgO_3$, ist ein krystallinischer Niederschlag.

Oxatolylsäure-Aethyläther, $C_{16}H_{15}(C_2H_5)O_3$. — Durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Säure oder Behandlung des Sibersalzes mit Jodäthyl dargestellt bildet er farblose, säulenförmige Krystalle, die bei 45°,5 schmelzen und sich nicht in Ammoniak und kohlensauren Alkalien lösen.

Die Oxatolylsäure zerlegt sich beim Erhitzen mit sehr concentrirter Kalilauge in Oxalsäure und Toluol:

$$C_{16}H_{16}O_3 + H_2O = \underset{\text{Oxalsäure.}}{C_2H_2O_4} + \underset{\text{Toluol.}}{2\,C_7H_8}.$$

Die Oxatolylsäure könnte homolog mit der Benzilsäure, $C_{14}H_{12}O_3$, sein.

§. 433. Cuminsäure, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}O\\H\end{matrix}\right\}O$. — Sie wurde 1841 (Ann. 38, 76) von Cahours und Gerhardt aus dem Cuminaldehyd durch Oxydation gewonnen. — Auf schmelzendes Kalihydrat, das sich in einer tubulirten Retorte befindet, lässt man mittelst eines im Tubulus befestigten Trichterrohrs Cuminol oder Römisch-Kümmelöl tropfen, fällt aus der wässrigen Lösung des Rückstandes mit einer Säure die Cuminsäure und reinigt diese durch Destillation und Umkrystallisiren aus Weingeist (Gerhardt und Cahours). Kraut kocht Römisch-Kümmelöl so lange mit weingeistigem Kali, bis der zuerst gebildete Cuminalkohol vollständig in Cuminsäure und Cymol zersetzt ist.

Weisse, tafelförmige Säulen, die bei 113° schmelzen, in langen Nadeln sublimiren, über 250° sieden, auf kochendem Wasser als farbloses Oel schwimmen und sich mit den Wasserdämpfen verflüchtigen; in kaltem Wasser sind sie kaum, in heissem etwas mehr, in Alkohol und Aether leicht löslich.

Die Cuminsäure wird von rauchender Salpetersäure in Nitrocuminsäure, von einem Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure in der Wärme in Binitrocuminsäure übergeführt, zerfällt bei der Destillation mit überschüssigem Baryt in Kohlensäure und Cumol, verwandelt sich beim Kochen mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure in Insolinsäure und geht unverändert durch den Organismus. — Cuminsaures Barium, $C_{10}H_{11}BaO_2$ (bei 110°). Setzt sich aus heisser, wässriger Lösung beim Erkalten in glänzenden Schuppen ab. — Cuminsaures Silber, $C_{10}H_{11}AgO_2$ (bei 100°). Käsiger, am Lichte sich schwärzender Niederschlag. Lässt beim Glühen Kohlensilber, das auch an der Luft erhitzt unverändert bleibt.

Nitrocuminsäure, $C_{10}H_{11}(NO_2)O_2$. — Cuminsäure wird einige Minuten mit concentrirter Salpetersäure gekocht (Cahours, Ann. 69, 243) oder

Cuminsäure in der Kälte in einer Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure gelöst (Kraut), mit Wasser die entstandene Nitrocuminsäure gefällt und diese aus Weingeist umkrystallisirt. — Gelblichweisse Krystallschuppen, die in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich sind, von Schwefelammonium oder Eisenfeile und Essigsäure in Cuminalanin verwandelt, von chromsaurem Kalium und Schwefelsäure dagegen nicht verändert werden. — Das Silbersalz, $Є_{10}H_{10}(NΘ_2)AgΘ_2$, ist ein weisser Niederschlag.

Binitrocuminsäure, $Є_{10}H_{10}(NΘ_2)_2Θ_2$. — Cuminsäure wird mit der Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure gekocht, und die sich abscheidenden Krystallblättchen aus Weingeist umkrystallisirt (Cahours, Ann. 69, 243), oder mit jener Mischung nur 24 Stunden stehen gelassen, der auf Zusatz von Wasser entstehende Niederschlag mit Kalkmilch gekocht und das Filtrat mit Salzsäure gefällt (Kraut, Centralbl. 1859, 85). — Hellgelbe, am Lichte sich dunkler färbende Krystalle, welche von Eisenfeile und Essigsäure in Cuminbiaminsäure verwandelt werden. — Binitrocuminsaures Barium, $Є_{10}H_9(NΘ_2)_2BaΘ_2$, bildet Häutchen, die nach einiger Zeit krystallinisch werden. — Binitrocuminsaures Silber, $Є_{10}H_9(NΘ_2)_2AgΘ_2 + H_2Θ$, ist ein Niederschlag, der aus heisser, wässriger Lösung in hellgelben Nadeln anschiesst.

Homocuminsäure, $\left.\begin{matrix}Є_{11}H_{13}Θ\\H\end{matrix}\right\}Θ$. (Rossi, Ann. Supplementband 1861, 139). — Das mit Chlorwasserstoff aus Cuminalkohol dargestellte Cuminchlorür wird durch 24stündiges Erhitzen mit Cyankalium in das Cyanür verwandelt und dieses mit concentrirter Kalilauge gekocht; aus der Lösung fällt Salzsäure die Homocuminsäure.

Kleine Nadeln, die bei 52° schmelzen, wieder krystallinisch erstarren und unzersetzt destilliren, sich leicht in Alkohol und Aether, ziemlich in siedendem, wenig in kaltem Wasser lösen und beim Erkalten der wässrigen Lösung sich zuerst in Oeltropfen abscheiden. — Das Kaliumsalz ist zerfliesslich; das Bariumsalz krystallisirt in Nadeln und ist ziemlich löslich; das Bleisalz scheidet sich aus der heissen Lösung in krystallinischen Flocken ab; das Silbersalz, $Є_{11}H_{13}AgΘ_2$, krystallisirt aus heissem Wasser in feinen, weissen Nadeln.

Anhydride der aromatischen Säuren.

§. 434.

	Formel und Gewicht eines Molecüls.	Schmelzpunkt.	Siedepunkt.	Spec. Gewicht.	Spec. Gew. d. Dampfes (ber.).	Spec. Volumen (ber.).
Benzoesäureanhydrid	$\left.\begin{matrix}Є_7H_5Θ\\Є_7H_5Θ\end{matrix}\right\}Θ$ 226	42°	ungefähr 310°		7,83	241,2
Nitrobenzoesäureanhydrid ..	$\left.\begin{matrix}Є_7H_4(NΘ_2)Θ\\Є_7H_4(NΘ_2)Θ\end{matrix}\right\}Θ$ 316					
Benzoyl-Nitrobenzoylanhydrid	$\left.\begin{matrix}Є_7H_5Θ\\Є_7H_4(NΘ_2)Θ\end{matrix}\right\}Θ$ 271					
Benzoyl-Acetylanhydrid	$\left.\begin{matrix}Є_7H_5Θ\\Є_2H_3Θ\end{matrix}\right\}Θ$ 164		zersetzt sich bei der Destillation	schwerer als Wasser		

	Formel und Gewicht eines Molecüls.	Schmelzpunkt.	Siedepunkt.	Spec. Gewicht.	Spec. Gew. d. Dampfes (ber.).	Spec. Volumen (ber.).
Benzoyl-Valerylanhydrid	$\left.\begin{matrix}C_7H_5\Theta\\C_5H_9\Theta\end{matrix}\right\}\Theta$ 206		zersetzen sich bei der Destillation	schwerer als Wasser		
Benzoyl-Oenanthylanhydrid ...	$\left.\begin{matrix}C_7H_5\Theta\\C_7H_{13}\Theta\end{matrix}\right\}\Theta$ 234			1,043		
Benzoyl-Pelargylanhydrid ...	$\left.\begin{matrix}C_7H_5\Theta\\C_9H_{17}\Theta\end{matrix}\right\}\Theta$ 262	einige Grade unter 0°		schwerer als Wasser		
Benzoyl-Myristylanhydrid	$\left.\begin{matrix}C_7H_5\Theta\\C_{12}H_{13}\Theta\end{matrix}\right\}\Theta$ 304	38°				
Benzoyl-Stearylanhydrid	$\left.\begin{matrix}C_7H_5\Theta\\C_{18}H_{35}\Theta\end{matrix}\right\}\Theta$ 388	70°				
Benzoyl-Angelicasäureanhydrid	$\left.\begin{matrix}C_7H_5\Theta\\C_5H_7\Theta\end{matrix}\right\}\Theta$ 204					
Cuminsäureanhydrid	$\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\Theta\\C_{10}H_{11}\Theta\end{matrix}\right\}\Theta$ 310				10,74	373,2
Cumyl-Benzoylanhydrid	$\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\Theta\\C_7H_5\Theta\end{matrix}\right\}\Theta$ 268			1,115 bei + 23°		
Cumyl-Acetylanhydrid	$\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\Theta\\C_2H_3\Theta\end{matrix}\right\}\Theta$ 206		zersetzen sich bei der Destillation			
Cumyl-Oenanthylanhydrid ...	$\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\Theta\\C_7H_{13}\Theta\end{matrix}\right\}\Theta$ 276			leichter als Wasser		

Die Anhydride der aromatischen Säuren wurden 1852 gleichzeitig mit den Anhydriden der fetten Säuren von Gerhardt entdeckt (Ann. 82, 127; 83, 112; 87, 57 und 149. Man vergleiche §. 33 und 123).

Die Darstellung ist wie die der Anhydride der fetten Säuren: Man bringt das trockne Salz der Säure mit ihrem Chlorür oder mit Phosphoroxychlorid zusammen und gewinnt das Anhydrid dann durch Destillation oder durch Ausziehen mit Aether. Auch trocknes oxalsaures Kalium liefert mit einigen Säurechlorüren das Anhydrid nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Oxalsaures Kalium.}}{C_2K_2\Theta_4} + \underset{\text{Benzoylchlorür.}}{2\,C_7H_5\Theta, Cl} = \underset{\text{Benzoesäureanhydrid.}}{2\,C_{14}H_{10}\Theta_3} + 2\,KCl + C\Theta + C\Theta_2.$$

Die Metamorphosen gleichen ebenfalls fast vollständig denen der Anhydride der fetten Säuren, wenigstens wenn die beiden Atome H des Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ durch zwei gleiche Säureradicale ersetzt sind. — Die Anhydride, welche zwei verschiedene Säureradicale enthalten und die durch Einwirkung des Chlorids der einen Säure auf das Salz der anderen Säure gewonnen werden, sind nicht unzersetzt flüchtig, sondern zerlegen sich bei der Destillation in zwei verschiedene Anhydride, z. B.:

$$\underset{\text{Benzoyl-Acetylanhydrid.}}{2\left.\begin{matrix}C_7H_5\Theta\\C_2H_3\Theta\end{matrix}\right\}\Theta} = \underset{\text{Benzoesäureanhydrid.}}{\left.\begin{matrix}C_7H_5\Theta\\C_7H_5\Theta\end{matrix}\right\}\Theta} + \underset{\text{Essigsäureanhydrid.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\C_2H_3\Theta\end{matrix}\right\}\Theta}.$$

Benzoesäureanhydrid, $\left.\begin{array}{l}\text{Є}_7H_5\Theta\\ \text{Є}_7H_5\Theta\end{array}\right\}\Theta$ (Gerhardt, Ann. 82, 129; 87, 73). — 1 Mol. gepulvertes, trocknes, benzoesaures Natrium wird mit 1 Mol. Benzoylchlorür in einer Retorte auf 130° erhitzt, der Rückstand mit kaltem Wasser vom Chlornatrium befreit und aus wenig heissem Weingeist umkrystallisirt, oder der Destillation unterworfen. — Man bringt zu Phosphoroxychlorid, das sich in einem Kolben befindet, nach und nach etwas mehr als das fünffache Gewicht von feingepulvertem benzoesaurem Natrium, erhitzt auf 150° bis der Geruch nach Chlorbenzoyl verschwunden ist und behandelt den Rückstand wie oben. — Trocknes und gepulvertes, neutrales oxalsaures Kalium mit etwa dem gleichen Gewicht Chlorbenzoyl erwärmt, liefert ebenfalls Benzoesäureanhydrid. — Essigsaures Natrium mit Chlorbenzoyl destillirt giebt durch Destillation leicht zu trennendes Essigsäureanhydrid und Benzoesäureanhydrid.

Schiefe Prismen, die in Wasser nicht, in Alkohol und Aether ziemlich löslich sind, bei 42° schmelzen und bei etwa 310° ohne Zersetzung destilliren; das spec. Gew. bei 27° (für den flüssigen Zustand?) ist 1,227. — Mit ameisensaurem Natrium destillirt, entwickelt sich Kohlenoxyd, Benzoesäure sublimirt und der Geruch nach Ameisensäure tritt auf. — Mit Benzamid entsteht beim Erwärmen Benzonitril und Benzoesäure. Mit cyansaurem und sulfocyansaurem Kalium destillirt bilden sich geringe Mengen Benzonitril (Schiff, Ann. 101, 93).

Beim Erwärmen mit trocknem Chlorwasserstoff findet Zerlegung in Benzoesäure und Benzoylchlorür Statt:

$$\left.\begin{array}{l}\text{Є}_7H_5\Theta\\ \text{Є}_7H_5\Theta\end{array}\right\}\Theta + \left.\begin{array}{l}H\\ Cl\end{array}\right\} = \left.\begin{array}{r}\text{Є}_7H_5\Theta\\ H\end{array}\right\}\Theta + \left.\begin{array}{r}\text{Є}_7H_5\Theta\\ Cl\end{array}\right\}$$

(Mosling, Ann. 118, 303).

Mit Schwefelwasserstoff entsteht bei 120° Benzoylsupersulfid (Mosling l. c.).

Thiobenzoesäureanhydrid, $\left.\begin{array}{l}\text{Є}_7H_5\Theta\\ \text{Є}_7H_5\Theta\end{array}\right\}S$, scheint die Verbindung zu sein, welche Liebig und Wöhler (Ann. 3, 267) bei der Destillation des Schwefelbleies mit Chlorbenzoyl erhielten. Sie geht als gelbes Oel über und erstarrt zu einer weichen, unangenehm nach Schwefel riechenden Masse; beim Kochen mit Alkalien liefert sie Schwefelalkali und benzoesaures Salz, von Weingeist wird sie nicht und auch nicht, wie es scheint, von kochendem Wasser zersetzt.

Nitrobenzoesäureanhydrid, $\left.\begin{array}{l}\text{Є}_7H_4(N\Theta_2)\Theta\\ \text{Є}_7H_4(N\Theta_2)\Theta\end{array}\right\}\Theta$ (Gerhardt, Ann. 87, 158). — Aus 8 Th. nitrobenzoesaurem Natrium und 1 Th. Phosphoroxychlorid durch Erhitzen auf 150° darzustellen. — Weisse Masse, die nicht in kaltem Wasser, kaum in kochendem Weingeist und Aether löslich ist, von Wasser rasch in Nitrobenzoesäure verwandelt wird und weniger leicht als letztere schmilzt.

Benzoyl-Nitrobenzoylanhydrid, $\left.\begin{array}{r}\text{Є}_7H_5\Theta\\ \text{Є}_7H_4(N\Theta_2)\Theta\end{array}\right\}\Theta$ (Gerhardt l. c.). — 5 Th. Chlorbenzoyl werden mit 7 Th. nitrobenzoesaurem Natrium gelinde erwärmt. — Krystallinische Masse, die leicht schmilzt.

Benzoyl-Acetylanhydrid, $\left.\begin{matrix}\text{Є}_7H_5\Theta\\ \text{Є}_2H_3\Theta\end{matrix}\right\}\Theta$ (Gerhardt, Ann. 87, 81). — Aus Acetylchlorür und benzoesaurem Natrium darzustellen. — Neutrales, angenehm nach spanischem Wein riechendes Oel, schwerer als Wasser, beginnt bei 150° zu sieden, wobei Essigsäureanhydrid übergeht und (bei 280°) Benzoesäureanhydrid im Rückstande bleibt.

Benzoyl-Valerylanhydrid, $\left.\begin{matrix}\text{Є}_7H_5\Theta\\ \text{Є}_5H_9\Theta\end{matrix}\right\}\Theta$ (Chiozza, Ann. 84, 108). — Oel, schwerer als Wasser, der Valeriansäure ähnlich riechend und zu Thränen reizende Dämpfe liefernd; es zerfällt erst bei mehrmaliger Destillation vollständig in Valeriansäureanhydrid und Benzoesäureanhydrid.

Benzoyl-Oenanthylanhydrid, $\left.\begin{matrix}\text{Є}_7H_5\Theta\\ \text{Є}_7H_{13}\Theta\end{matrix}\right\}\Theta$ (Malerba, Ann. 91, 102). — Farbloses Oel von 1,043 spec. Gew., dem Oenanthylsäureanhydrid ähnlich riechend.

Benzoyl-Pelargylanhydrid, $\left.\begin{matrix}\text{Є}_7H_5\Theta\\ \text{Є}_9H_{17}\Theta\end{matrix}\right\}\Theta$ (Chiozza, Ann. 85, 231). — Bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses Oel, das einige Grad unter 0° butterartig wird und schwerer als Wasser ist.

Benzoyl-Myristylanhydrid, $\left.\begin{matrix}\text{Є}_7H_5\Theta\\ \text{Є}_{14}H_{27}\Theta\end{matrix}\right\}\Theta$ (Malerba, Ann. 91, 104). — Aus siedendem Aether krystallisirt es in glänzenden Blättchen, die bei 38° schmelzen und bei 36° wieder erstarren.

Benzoyl-Stearylanhydrid, $\left.\begin{matrix}\text{Є}_7H_5\Theta\\ \text{Є}_{18}H_{35}\Theta\end{matrix}\right\}\Theta$ (Malerba l. c.). — Glänzende bei 70° schmelzende Blättchen.

Benzoyl-Angelicasäureanhydrid, $\left.\begin{matrix}\text{Є}_7H_5\Theta\\ \text{Є}_5H_7\Theta\end{matrix}\right\}\Theta$ (Chiozza, Ann. 86, 260). — Oelige, dem Angelicasäureanhydrid gleichende Substanz.

Cuminsäureanhydrid, $\left.\begin{matrix}\text{Є}_{10}H_{11}\Theta\\ \text{Є}_{10}H_{11}\Theta\end{matrix}\right\}\Theta$ (Gerhardt, Ann. 87, 77). — Das Product der Einwirkung des Cumylchlorürs auf cuminsaures Natrium wird mit kaltem Wasser gewaschen und in Aether gelöst, der beim Verdunsten das Anhydrid als dickes, farbloses Oel zurücklässt. Es ist geschmacklos, riecht schwach und wird mit der Zeit durch Ausscheidung kleiner, glänzender Rhomben fest.

Cumyl-Benzoylanhydrid, $\left.\begin{matrix}\text{Є}_{10}H_{11}\Theta\\ \text{Є}_7H_5\Theta\end{matrix}\right\}\Theta$ (Gerhardt l. c.). — Dickflüssiges, geruchloses Liquidum, von 1,115 spec. Gew. bei 23°; im offenen Gefäss scheint es sich unzersetzt zu verflüchtigen.

Cumyl-Acetylanhydrid, $\left.\begin{matrix}\text{Є}_{10}H_{11}\Theta\\ \text{Є}_2H_3\Theta\end{matrix}\right\}\Theta$ (Gerhardt l. c.). — Angenehm nach spanischem Wein riechendes Oel.

Cumyl-Oenanthylanhydrid, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}O\\C_7H_{13}O\end{matrix}\right\}O$ (Malerba, Ann. 91, 103). — Farbloses Oel, leichter als Wasser.

§. 435. Es sind noch einige zur Classe der Superoxyde und Supersulfide zu rechnende Verbindungen des Benzoyls bekannt, welchen man vielleicht die rationellen Formeln:

$\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_7H_5O\end{matrix}\right\}(\overset{\prime\prime}{O}_2)$,	$\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_7H_5O\end{matrix}\right\}(\overset{\prime\prime}{S}_2)$	$\left[\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}(\overset{\prime\prime}{O}_2)\right]$
Benzoylsuperoxyd.	Benzoylsupersulfid.	Acetylsuperoxyd (§. 124).

geben kann; es ist dann (O_2) zweiatomig genommen, indem von den vier Verwandtschaftseinheiten der beiden Atome O zwei zum Zusammenhalten der beiden Atome verbraucht werden; Wasserstoffsuperoxyd bekäme dann die rationelle Formel $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}(\overset{\prime\prime}{O}_2)$.

Benzoylsuperoxyd, $C_{14}H_{10}O_4$ (Brodie, Ann. 108, 80). — Aequivalente Mengen Benzoylchlorür und Bariumsuperoxyd werden in Wasser gemischt. — Aus Aether krystallisirt das Bariumsuperoxyd in grossen, glänzenden Krystallen, die sich etwas über 100⁰ unter schwacher Explosion und Entwickelung von Kohlensäure zersetzen und beim Kochen mit Kalilauge unter Sauerstoffentwickelung benzoesaures Kalium liefern.

Benzoylsupersulfid, $C_{14}H_{10}O_2S_2$ (Mosling, Ann. 118, 304). — Benzoesäureanhydrid wird 20 Stunden im Schwefelwasserstoffstrom auf 120⁰ erhitzt; es gehen Benzoesäure und einige gelbe Oeltropfen über und der Rückstand in der Retorte besteht aus dem Benzoylsupersulfid. Die Bildung erfolgt vielleicht nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Benzoesäureanhydrid.}}{C_{14}H_{10}O_3} + 2H_2S = 3\underset{\text{Benzoesäure.}}{C_7H_6O_2} + \underset{\text{Benzoylsupersulfid.}}{C_{14}H_{10}O_2S_2} + \underset{\text{Bittermandelöl.}}{C_7H_6O}.$$

Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Weingeist, krystallisirt aus heissem Weingeist in farblosen Schuppen, löst sich leicht in Aether und Schwefelkohlenstoff, schmilzt bei 123⁰ und zersetzt sich in etwas höherer Temperatur. Kochende Salpetersäure und Kalilauge sind ohne Einwirkung; die weingeistige Lösung wird nicht von essigsaurem Blei gefällt, zerlegt sich aber mit weingeistigem Kali in benzoesaures Kalium und Schwefelkalium.

Zusammengesetzte Aether der aromatischen Säuren.

§. 436.

Methyläther.

	Formel und Gewicht eines Moleculs.	Schmelzpunkt.	Siedepunkt.	Spec. Gewicht.	Spec. Gew. d. Dampfes (ber.).	Spec. Volumen (ber.).
Benzoesäure-Methyläther	$\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\CH_3\end{matrix}\right\}O$ 136		199°,2	1,1026 (bei 0°)	4,71	152
Nitrobenzoesäure-Methyläther.....	$\left.\begin{matrix}C_7H_4(NO_2)O\\CH_3\end{matrix}\right\}O$ 181	70°	279°		6,26	179,5
Nitrotoluylsäure-Methyläther.....	$\left.\begin{matrix}C_8H_6(NO_2)O\\CH_3\end{matrix}\right\}O$ 195				6,75	201,5
Aethyläther.						
Benzoesäure-Aethyläther...........	$\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ 150		213°	1,0657 (bei 0°)	5,19	174
Chlorbenzoesäure-Aethyläther	$\left.\begin{matrix}C_7H_4ClO\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ 184,5		etwa 245°		6,39	187,3
Chlorsalylsäure-Aethyläther	$\left.\begin{matrix}C_7H_4ClO\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ 184,5		238° bis 242°		6,39	187,3
Bichlorsalylsäure-Aethyläther	$\left.\begin{matrix}C_7H_3Cl_2O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ 219		245°		7,58	208,6
Nitrobenzoesäure-Aethyläther	$\left.\begin{matrix}C_7H_4(NO_2)O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ 195	42°	300°		6,75	201,5
Binitrobenzoesäure-Aethyläther	$\left.\begin{matrix}C_7H_3(NO_2)_2O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ 240				8,31	229
βToluylsäure-Aethyläther	$\left.\begin{matrix}C_8H_7O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ 164		228°		5,67	196
Nitrotoluylsäure-Aethyläther	$\left.\begin{matrix}C_8H_6(NO_2)O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ 209	unter 100°			7,23	223,5
Cuminsäure-Aethyläther...........	$\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ 192		240°	leichter als Wasser	6,64	240
Binitrocuminsäure-Aethyläther	$\left.\begin{matrix}C_{10}H_9(NO_2)_2O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ 282	77°,5			9,76	295
Phenyläther.						
Benzoesäure-Phenyläther	$\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_6H_5\end{matrix}\right\}O$ 198	66°			6,85	218
Toluylsäure-Phenyläther...........	$\left.\begin{matrix}C_8H_7O\\C_6H_5\end{matrix}\right\}O$ 212	71° bis 72°			7,34	240
Cuminsäure-Phenyläther...........	$\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}O\\C_6H_5\end{matrix}\right\}O$ 240	57° bis 58°			8,31	284

Ausser den in dieser Tabelle angeführten zusammengesetzten Aethern sind unten noch einzelne beschrieben, z. B. Amyläther, Al-

lyläther, Aether des zweisäurigen Aethylglycolalkohols und des dreisäurigen Glycerins.

Hinsichtlich der Darstellung und allgemeinen Eigenschaften dieser Aether sind §. 33 und §. 125 nachzusehen.

Methyläther.

Benzoesäure-Methyläther, $\left.\begin{array}{r}C_7H_5\Theta\\ CH_3\end{array}\right\}\Theta$. — Von Dumas und Peligot 1835 (Ann. 15, 37) entdeckt. — Die Lösung der Benzoesäure in Holzgeist wird nach mehrstündiger Digestion mit Wasser vermischt und das abgeschiedene Oel mit Natron gewaschen, über Chlorcalcium entwässert und rectificirt. — Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, von 1,1026 spec. Gew. bei 0^0, die bei 199^0,2 siedet; sie löst Chlorcalcium.

Nitrobenzoesäure-Methyläther, $\left.\begin{array}{r}C_7H_4(N\Theta_2)\Theta\\ CH_3\end{array}\right\}\Theta$ (Chancel, Ann. 72, 275). — Kleine, weisse, undurchsichtige Säulen, von schwach aromatischem Geruch und erfrischendem Geschmack, die bei 70^0 schmelzen und bei 279^0 sieden.

Nitrotoluylsäure-Methyläther, $\left.\begin{array}{r}C_8H_6(N\Theta_2)\Theta\\ CH_3\end{array}\right\}\Theta$ (Noad, Ann. 63, 302). — Farblose, sternförmig vereinigte Nadeln.

Aethyläther.

Benzoesäure-Aethyläther, $\left.\begin{array}{r}C_7H_5\Theta\\ C_2H_5\end{array}\right\}\Theta$. — Dieser Aether wurde schon von Scheele dargestellt. — Am leichtesten gewinnt man ihn durch Destillation von 4 Th. Weingeist mit 2 Th. Benzoesäure und 1 Th. Salzsäure, bis die Hälfte übergegangen ist, Zurückgiessen des Destillats und nochmalige Destillation auf die Hälfte; der Rückstand wird mit Wasser gefällt, mit Sodalösung und Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. — Aether und Benzoesäure bilden bei 360^0 im verschlossenen Gefäss Benzoeäther, Weingeist und Benzoesäure schon bei 100^0; setzt man zur Lösung der Benzoesäure in Weingeist einige Tropfen Salzsäure, so bildet sich schon nach einigen Tagen in gelinder Wärme Benzoeäther. — Bei der Destillation des Tolubalsams geht ein Gemisch von Toluol und Benzoeäther über. — Farbloses, aromatisch riechendes Oel von 1,0657 spec. Gew. bei 0^0, das bei 213^0 siedet.

Wird bei 60^0 bis 70^0 Chlorgas durch den Benzoesäureäther geleitet, destillirt, das bis 190^0 Uebergehende mit Aetzkalk geschüttelt und wieder destillirt, aber mit der Vorsicht, dass kein Kochen eintritt, so geht eine farblose, an der Luft rauchende, erstickend riechende Flüssigkeit von 1,346 spec. Gew. bei 10^0,8 über, die bei 188^0 bis 190^0 unter sogleich beginnender Zersetzung siedet und von Wasser in Benzoesäure, Essigsäure und Salzsäure zerlegt wird. Wahrscheinlich ist diese Verbindung ein Chlorsubstitutionsproduct des Benzoeäthers (Malaguti, Ann. 32, 43).

Chlorbenzoesäure-Aethyläther, $\left.\begin{array}{r}C_7H_4Cl\Theta\\ C_2H_5\end{array}\right\}\Theta$. — Von Limpricht und Uslar (Ann. 102, 262) aus Chlorbenzoylchlorür und

Weingeist dargestellt. Der vorigen Verbindung ähnlich riechendes bei etwa 245⁰ siedendes Liquidum. Er löst sich in einer Mischung von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure und nach 24 Stunden fällt Wasser ein allmälig krystallisirendes Oel, ohne Zweifel Nitrochlorbenzoesäureäther, $\left.\begin{matrix} Є_7 H_3 Cl (N Θ_2) Θ \\ Є_2 H_5 \end{matrix}\right\} Θ$; aus Weingeist schiesst dieser in grossen wasserhellen Krystallen an.

Chlorsalylsäure-Aethyläther, $\left.\begin{matrix} Є_7 H_4 Cl Θ \\ Є_2 H_5 \end{matrix}\right\} Θ$ (Kekulé, Ann. 117, 153). — Das Destillat aus Gaultheriaöl und Phosphorchlorid wird mit Alkohol behandelt. Der Aether ist eine farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit, die bei 238⁰ bis 242⁰ siedet. — Bichlorsalylsäure-Aethyläther, $\left.\begin{matrix} Є_7 H_3 Cl_2 Θ \\ Є_2 H_5 \end{matrix}\right\} Θ$ (Kekulé, ibid.). — Das oft destillirte Chlorsalylchlorür wird mit Weingeist behandelt. — Er gleicht der vorigen Verbindung und siedet bei 245⁰. Die weingeistige Lösung giebt mit salpetersaurem Silber sogleich einen Niederschlag von Chlorsilber, wird von Kalilauge unter Bildung von Chlorkalium und monochlorsalylsaurem Kalium, von Ammoniak unter Bildung von Salmiak und Monochlorsalylamid zersetzt.

Nitrobenzoesäure-Aethyläther, $\left.\begin{matrix} Є_7 H_4 (N Θ_2) Θ \\ Є_2 H_5 \end{matrix}\right\} Θ$. — Er kann durch Behandlung einer Lösung der Nitrobenzoesäure in Weingeist mit Schwefelsäure oder Salzsäure, oder auch durch Eintröpfeln des Benzoeäthers in eine Mischung von 2 Th. concentrirter Schwefelsäure und 1 Th. Salpetersäure dargestellt werden. — Aus Weingeist krystallisirt er in farblosen, rhombischen Säulen, schmilzt bei 42⁰, kocht bei 300⁰ und riecht gewürzhaft.

Binitrobenzoesäure-Aethyläther, $\left.\begin{matrix} Є_7 H_3 (N Θ_2)_2 Θ \\ Є_2 H_5 \end{matrix}\right\} Θ$ (Cahours, Ann. 69, 241. Voit, Ann. 99, 105). — Lange, seideglänzende Nadeln, leicht in heissem, wenig in kaltem Weingeist löslich. Bei Digestion mit Schwefelammonium scheidet sich viel Schwefel ab und das Filtrat hinterlässt beim Verdunsten eine krystallinische Masse.

Sulfobenzoesäure-Aethyläther, $\left.\begin{matrix} Є_7 H_4 S Θ_3 \\ (Є_2 H_5)_2 \end{matrix}\right\} Θ_2$ (Limpricht und Uslar, Ann. 102, 252). — Er bleibt beim Verdunsten einer Lösung des Sulfobenzoylchlorürs in absolutem Weingeist als schwach ätherisch riechender, syrupartiger Rückstand, der sich in Wasser löst, beim Kochen damit in Weingeist und Sulfobenzoesäure zerfällt und beim Erhitzen sich bedeutend aufbläht und viel Kohle abscheidet. Wird in die weingeistige Lösung des Aethers Ammoniak geleitet, so krystallisirt beim Verdunsten äthylsulfobenzoesaures Ammonium heraus.

Aethylsulfobenzoesäure, $\left.\begin{matrix} Є_7 H_4 S Θ_3 \\ (Є_2 H_5) H \end{matrix}\right\} Θ_2$. — Aus dem Ammoniumsalz wird mit Platinchlorid alles Ammoniak gefällt, das überschüssige Platin mit Schwefelwasserstoff gefällt und das Filtrat ver-

dunstet; es bleibt ein Syrup, der zuweilen bei längerem Stehen krystallinisch erstarrt und beim Sättigen mit Basen äthylsulfobenzoesaure Salze liefert. Alle Salze sind leicht löslich.

Das Ammoniumsalz, $\left.\begin{matrix}C_7H_4SO_3 \\ (C_2H_5)(NH_4)\end{matrix}\right\}O_2$, wird ausser durch Behandlung der weingeistigen Lösung des Aethers mit Ammoniak auch beim Auflösen des Sulfobenzoylchlorürs in weingeistigem Ammoniak gewonnen. Es bildet grosse, wasserhelle, schön ausgebildete Krystalle, die sich in Wasser und Weingeist leicht, in Aether nicht lösen, bei ungefähr 185° schmelzen und sich in höherer Temperatur zersetzen. — Das Bariumsalz, $\left.\begin{matrix}C_7H_4SO_3 \\ (C_2H_5)Ba\end{matrix}\right\}O_2$, krystallisirt in durchsichtigen, gut ausgebildeten rhombischen Tafeln, die in Wasser sehr leicht löslich sind. — Das Silbersalz bildet concentrisch vereinigte kleine Nadeln.

Toluylsäure-Aethyläther, $\left.\begin{matrix}C_8H_7O \\ C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ (Noad, Ann. 63, 295). — Farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit, die bei 228° siedet.

Nitrotoluylsäure-Aethyläther, $\left.\begin{matrix}C_8H_6(NO_2)O \\ C_2H_5\end{matrix}\right\}O$. — Lichtgelbe, angenehm riechende Krystalle, die unter 100° schmelzen.

Cuminsäure-Aethyläther, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}O \\ C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ (Gerhardt und Cahours, Ann. 38, 81). — Farblose, nach Reinetten riechende Flüssigkeit, welche bei 240° siedet und leichter als Wasser ist.

Binitrocuminsäure-Aethyläther, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_9(NO_2)_2O \\ C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ (Kraut, Centralbl. 1859, 86). — Farblose, zusammengesetzte Krystalle, die bei 77°,5 schmelzen.

Amyläther.

Benzoesäure-Amyläther, $\left.\begin{matrix}C_7H_5O \\ C_5H_{11}\end{matrix}\right\}O$ (Rieckher, Ann. 64, 337). — Eigenthümlich riechende Flüssigkeit von 1,0039 spec. Gew. bei 0°, die bei 261° siedet.

Cetyläther.

Benzoesäure-Cetyläther, $\left.\begin{matrix}C_7H_5O \\ C_{16}H_{33}\end{matrix}\right\}O$ (Becker, Ann. 102, 221). — Er wird aus Cetylalkohol und Chlorbenzoyl dargestellt und aus der ätherischen Lösung durch Weingeist in Schuppen gefällt, die bei 30° schmelzen; in Aether ist er leicht, in Weingeist schwer löslich.

Allyläther.

Benzoesäure-Allyläther, $\left.\begin{matrix}C_7H_5O \\ C_3H_5\end{matrix}\right\}O$ (Cahours und Hofmann, Ann. 102, 297). — Bernsteingelbe, dem Aethyläther ähnlich riechende Flüssigkeit, die schwerer als Wasser ist und bei 228° siedet.

Zusammengesetzte Aether der zweisäurigen Alkohole.

Benzoesäure-Aethylglycoläther, $\left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime}{C_2H_4} \\ (C_7H_5O)_2 \end{matrix}\right\} O_2$ (Wurtz, Ann. de Chim. et de Phys. 1859, 55, 436). — 68 Th. benzoesaures Silber und 29 Th. Elaylbromür werden mehrere Tage auf 100⁰ erwärmt; das Product löst man in Aether, schüttelt es mit wenig gelöschtem Kalk und verdunstet das Filtrat. Benzoesäure mit überschüssigem Glycolalkohol auf 200⁰ erhitzt liefert dieselbe Verbindung. — Glänzende, farblose Prismen, die bei 67⁰ schmelzen und über 360⁰ unzersetzt destilliren.

Zusammengesetzte Aether der dreisäurigen Alkohole.

Benzoycin, $\left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime\prime}{C_3H_5} \\ (C_7H_5O)H_2 \end{matrix}\right\} O_3$ (Berthelot, Ann. 88, 311). — Benzoesäure und Glycerin werden auf 200⁰ bis 275⁰ erhitzt. Zähflüssiges, blondes Oel, von 1,228 spec. Gew.

Tribenzoycin, $\left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime\prime}{C_3H_5} \\ (C_7H_7O)_3 \end{matrix}\right\} O_3$ (Berthelot, Ann. 92, 302), krystallisirt in weissen Nadeln.

Benzochlorhydrin, $\left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime\prime}{C_3H_5} \\ (C_7H_5O)H \end{matrix}\right\} O \atop Cl\}$ (Berthelot l. c.). — Entsteht bei Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf Benzoesäure und Glycerin und ist ein neutrales Oel (vergl. §. 225).

§. 437. Benzoesäure-Phenyläther, $\left.\begin{matrix} C_7H_5O \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} O$. — Diese Verbindung wurde 1859 von Gerhardt und Laurent (Ann. 75, 75) durch Einwirkung des Chlorbenzoyls auf Phenylalkohol dargestellt. Schon 1845 erhielten Ettling und Stenhouse (Ann. 53, 87 und 91) bei der trocknen Destillation des benzoesauren Kupfers und 1853 Gerhardt (Ann. 87, 161) bei der trocknen Destillation des Benzoyl-Salicylanhydrids eine krystallinische Verbindung, die sie Benzoeoxyd nannten, von welcher List und Limpricht 1854 (Ann. 90, 190) aber nachwiesen, dass sie identisch mit dem Benzoesäure-Phenyläther sei. — Man erwärmt Phenylalkohol mit Chlorbenzoyl, so lange noch eine Einwirkung stattfindet, und reinigt das beim Erkalten erstarrende Product durch Umkrystallisiren aus Weingeist und Aether. — Benzoylsalicylsäure zerlegt sich bei trockner Destillation in Kohlensäure und Benzoesäure-Phenyläther. — Das bei trockner Destillation des benzoesauren Kupfers gewonnene Destillat wird mit Sodalösung destillirt, wobei Benzol übergeht, der Rückstand durch Waschen mit Wasser von benzoesaurem Natrium befreit und dann in heissem Weingeist gelöst, aus dem sich Krystalle des Benzoesäure-Phenyläthers abscheiden, während Phenylalkohol, Phenyläther und einige andere Producte in der weingeistigen Mutterlauge bleiben. — Der Benzoesäure-Phenyläther krystallisirt in rhombischen Prismen, die bei 66⁰ schmelzen, in höherer Temperatur unverändert sublimiren, angenehm nach Geranium riechen, sich nicht in Wasser, wenig in kaltem, leicht in heissem Weingeist und Aether lösen. Wässriges Kali zeigt erst bei 150⁰ bis 170⁰ Einwirkung, von weingeistigem Kali wird es in Benzoesäure und Phenylalkohol, von

concentrirter Schwefelsäure in Benzoesäure und Phenylschwefelsäure zerlegt. Mit Ammoniak auf 150° erhitzt bilden sich Phenylalkohol und Benzamid. Chlor und Brom bilden Substitutionsproducte, ebenso eine Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure.

Benzoesäure-Chlorphenyläther, $\left.\begin{matrix} \Theta_7 H_5 \Theta \\ \Theta_6 H_4 Cl \end{matrix}\right\} \Theta$ (Stenhouse l. c.). — Chlor leitet man 6 Tage in geschmolzenen Benzoesäure-Phenyläther und reinigt das abgepresste Product durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aether. — Grosse, glatte, unangenehm riechende Tafeln, welche bei 87° schmelzen, in höherer Temperatur sublimiren und von weingeistigem Kali in Benzoesäure und Chlorphenylalkohol zerlegt werden.

Benzoesäure-Brom- und Bibromphenyläther, $\left.\begin{matrix} \Theta_7 H_5 \Theta \\ \Theta_6 H_4 Br \end{matrix}\right\} \Theta$ und $\left.\begin{matrix} \Theta_7 H_5 \Theta \\ \Theta_6 H_3 Br_2 \end{matrix}\right\} \Theta$ (List und Limpricht l. c.). — Ein Gemenge dieser Verbindung bildet sich bei gewöhnlicher Temperatur aus Brom und Benzoesäure-Phenyläther, das aus Weingeist in langen, dendritisch vereinigten Nadeln krystallisirt und durch Krystallisation nicht getrennt werden kann. Es löst sich leicht in Aether und heissem Weingeist, nicht in Wasser, schmilzt unter 100° und sublimirt in höherer Temperatur scheinbar unzersetzt. Weingeistiges Kali oder concentrirte Schwefelsäure zerlegen die Krystalle in Benzoesäure und Brom- und Bibromphenyläther.

Benzoesäure-Binitrophenyläther, $\left.\begin{matrix} \Theta_7 H_5 \Theta \\ \Theta_6 H_3 (N \Theta_2)_2 \end{matrix}\right\} \Theta$ (Gerhardt und Laurent l. c.). — Binitrophenylalkohol wird mit Chlorbenzoyl gelinde erwärmt und das mit Ammoniak gewaschene Product aus Weingeist umkrystallisirt. — Gelbe, rhombische Blättchen, unlöslich in Wasser, schwer löslich in kochendem Weingeist, ziemlich leicht löslich in kochendem Aether.

Benzoesäure-Trinitrophenyläther, $\left.\begin{matrix} \Theta_7 H_5 \Theta \\ \Theta_6 H_2 (N \Theta_2)_3 \end{matrix}\right\} \Theta$ (Gerhardt und Laurent l. c.). — Er wird aus Chlorbenzoyl und Trinitrophenylalkohol dargestellt. — Goldgelbe, glänzende Blättchen, nicht in Wasser, wenig in Aether und Weingeist in der Kälte, mehr in der Wärme löslich; sie schmelzen in der Hitze, erstarren beim Erkalten wieder krystallinisch und verpuffen in höherer Temperatur.

Nitrobenzoesäure-Binitrophenyläther, $\left.\begin{matrix} \Theta_7 H_4 (N \Theta_2) \Theta \\ \Theta_6 H_3 (N \Theta_2)_2 \end{matrix}\right\} \Theta$ (List und Limpricht l. c.). — In ein kalt gehaltenes Gemisch von 1 Th. Salpetersäure und 2 Th. Schwefelsäure trägt man in kleinen Portionen den Benzoesäure-Phenyläther, wäscht die sich ausscheidenden Krystalle und den mit Wasser gefällten Niederschlag mit Wasser und Weingeist und krystallisirt aus heissem Weingeist oder Aether um. — Kleine, weisse Krystalle, nicht in kaltem Weingeist und Aether, wenig in heissem Weingeist und Aether löslich, bei 150° schmelzend und beim Erkalten zu einer durchsichtigen Masse erstarrend, die erst beim Berühren mit einem scharfen Gegenstande krystallinisch wird. Mit weingeistigem Kali und concentrirter Schwefelsäure tritt Zerlegung in Nitrobenzoesäure und Binitrophenylalkohol ein. Brom ist selbst bei anhaltendem Erhitzen ohne Einwirkung.

Nitrobenzoesäure-Bibromphenylalkohol,

$$\left.\begin{matrix}C_7H_4(NO)_2O\\C_6H_3Br_2\end{matrix}\right\}O$$

(List und Limpricht l. c.). — Benzoesäure-Bibromphenyläther trägt man in die Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure, woraus sich die neue Verbindung fast vollständig als Harz abscheidet. — Aus einer Lösung in einer grossen Menge heissen Weingeistes krystallisirt sie in kleinen warzenförmig vereinigten Nadeln, aus concentrirteren Lösungen scheidet sie sich ölförmig ab; sie schmilzt zwischen 90° und 100° und zerlegt sich mit weingeistigem Kali in Nitrobenzoesäure und Bibromphenylalkohol.

Toluylsäure-Phenyläther, $\left.\begin{matrix}C_8H_7O\\C_6H_5\end{matrix}\right\}O$ (Kraut, Jahresber. 1858, 406). — Er geht bei der trocknen Destillation der Toluylsalicylsäure als farbloses Oel über, das bald erstarrt und durch Kochen mit sehr verdünnter Kalilauge und Umkrystallisiren aus Aetherweingeist gereinigt wird. — Der Toluylsäure-Phenyläther krystallisirt in perlglänzenden, weissen Blättchen, riecht geranienartig und schmilzt bei 71° bis 72°.

Cuminsäure-Phenyläther, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}O\\C_6H_5\end{matrix}\right\}O$ (Kraut, ibid.). — Er bildet bei 57° bis 58° schmelzende Krystalle, die mit salpetersaurem Natrium gemengt und dann mit concentrirter Schwefelsäure zum Sieden erhitzt Binitrocuminsäure liefern.

Chlorüre (Bromüre und Jodüre), $\left.\begin{matrix}C_nH_{2n-9}O\\Cl\end{matrix}\right\}$.

§. 438.

	Formel und Gewicht eines Moleculs.	Schmelzpunkt.	Siedepunkt.	Spec. Gewicht.	Spec. Gew. d. Dampfes (ber.).	Spec. Volumen (ber.).
Benzoylchlorür . .	$\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\Cl\end{matrix}\right\}$ 140,5		198°,7	1,2324 bei 0°	4,86	139,5
Chlorbenzoylchlorür	$\left.\begin{matrix}C_7H_4ClO\\Cl\end{matrix}\right\}$ 175		225°		6,06	156,8
Chlorsalylchlorür	$\left.\begin{matrix}C_7H_4ClO\\Cl\end{matrix}\right\}$ 175		225°		6,06	156,8
Nitrobenzoylchlorür	$\left.\begin{matrix}C_7H_4(NO_2)O\\Cl\end{matrix}\right\}$ 185,5		265° bis 268°		6,42	167
Benzoylbromür . .	$\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\Br\end{matrix}\right\}$ 185				6,41	144,5
Benzoyljodür. . . .	$\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\J\end{matrix}\right\}$ 232				8,03	154,2
Benzoylcyanür. . .	$\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\Cy\end{matrix}\right\}$ 131	31°	206° bis 208°		4,53	144,7
βToluylchlorür . .	$\left.\begin{matrix}C_8H_7O\\Cl\end{matrix}\right\}$ 154,5		214° bis 216°	1,175	5,34	161,5
Cumylchlorür . . .	$\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}O\\Cl\end{matrix}\right\}$ 182,5		256° bis 258°	1,107 bei 15°	6,32	205,5

Dem §. 132 Erwähnten haben wir hier nur noch hinzuzufügen, dass ausser nach den dort beschriebenen Methoden einige dieser Chlorüre auch durch Einwirkung des Chlors auf die Aldehyde dargestellt werden können:

$$\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\H\end{matrix}\right\} + 2\,Cl = \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\Cl\end{matrix}\right\} + HCl.$$

Benzaldehyd. Benzoylchlorür.

Benzoylchlorür, $\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\Cl\end{matrix}\right\}$. — Es wurde schon 1832 von Liebig und Wöhler bei Behandlung des Benzaldehyds mit Chlor entdeckt (Ann. 3, 262), später noch von Cahours (Ann. 60, 251), Gerhardt (Ann. 87, 63) und Anderen untersucht.

Durch reines Bittermandelöl wird trocknes Chlor geleitet und die Einwirkung zuletzt durch Erhitzung unterstützt, bis sich keine Salzsäure mehr entwickelt. — In einer tubulirten und mit Thermometer versehenen Retorte erhitzt man ein Gemenge von 2 Th. Phosphorchlorid und 1 Th. geschmolzener und wieder gröblich zerkleinerter Benzoesäure, wechselt die Vorlage, wenn das Thermometer auf 120° gestiegen ist (Phosphoroxychlorid), und scheidet aus dem Rückstande durch fractionirte Destillation das bei 198° siedende Benzoylchlorür. — 1 Th. benzoesaures Natrium wird mit 2,8 Phosphoroxychlorid zusammengebracht. — Entsteht auch beim Erhitzen von Benzoesäure mit Chlornatrium und saurem schwefelsaurem Natrium (Beketoff, Ann. 109, 256).

Wasserhelles, das Licht stark brechendes Liquidum, von eigenthümlichem Geruch und die Augen stark angreifend; das spec. Gew. bei 0° ist 1,2324, es siedet bei 198°,7 unzersetzt.

Ueber die meisten Zersetzungen ist §. 32, 1 nachzusehen.

Mit den Bromüren, Jodüren und Cyanüren der Metalle entstehen Benzoylbromür, -jodür und -cyanür, mit Schwefelmetallen Thiobenzoesäureanhydrid (§. 434) (Liebig und Wöhler). Mit Wasserstoffkupfer bilden sich Benzaldehyd und Kupferchlorür (Chiozza, Ann. 85, 232).

Beim Eintropfen in ein Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure tritt Erwärmung und Entwickelung von Chlor und eines anderen, die Augen stark zu Thränen reizenden Gases ein. Wasser fällt daraus Nitrobenzoesäure (Voit, Ann. 99, 101).

Ameisensaures Natrium und Benzoylchlorür liefern Chlornatrium, Kohlenoxyd und Benzoesäure (§. 124), mit oxalsaurem Kalium entsteht Benzoesäureanhydrid (§. 333) (Gerhardt, l. c.). — Oxamid und Benzoylchlorür wirken erst in hoher Temperatur auf einander, wobei Salzsäure, Kohlensäure, Wasser, Blausäure und Benzonitril entstehen (Chiozza):

$$\underset{}{C_7H_5O, Cl} + \underset{\text{Oxamid.}}{C_2H_4N_2O_2} = HCl + CO_2 + H_2O + CNH + \underset{\text{Benzonitril.}}{C_7H_5N}.$$

Mit Sulfocyankalium erhitzt sich das Benzoylchlorür bedeutend, es tritt der Geruch nach Schwefelwasserstoff auf und bei der Destillation geht Benzonitril über (Schiff, Ann. 99, 117):

$$2\,C_7H_5O, Cl + \underset{\text{Sulfocyankalium.}}{2\,CNKS} = 2\,KCl + \underset{\text{Benzonitril.}}{2\,C_7H_5N} + CO_2 + CS_2.$$

Mit cyansaurem Kalium entsteht beim Erwärmen eine breiige, beim Erkalten erstarrende Masse, welche bei der Destillation Benzonitril liefert (Schiff, Ann. 101, 93), während im Rückstande Kyaphenin bleibt (Cloez, Ann. 115, 23):

$$\underset{}{C_7H_5O, Cl} + \underset{\text{Cyansaures Kalium.}}{CNKO} = \underset{\text{Benzonitril.}}{C_7H_5N} + KaCl + CO_2.$$

Trägt man in kalt gehaltenes Benzoylchlorür Aldehydammoniak nach und nach in kleinen Portionen, bis die Masse fest geworden ist, entfernt durch Waschen mit Wasser Salmiak und löst den Rückstand in heissem Weingeist, so krystallisiren beim Erkalten feine concentrisch vereinigte weisse Nadeln, welche nach der Formel $C_{16}H_{16}N_2O_2$ zusammengesetzt zu sein scheinen. Sie sind nicht im Wasser, schwer in Weingeist und Aether in der Kälte, leicht in der Wärme löslich, schmelzen beim Erhitzen und sublimiren zum Theil unzersetzt, zerlegen sich beim Kochen mit Kalilauge oder Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure in Benzoesäure und ein braunes (Aldehyd-) Harz mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure, oder mit salpetriger Säure in Aldehyd und Benzamid (Limpricht, Ann. 99, 119).

Benzoylchlorür und Phosphorchlorid zersetzen sich bei mehrtägigem Erhitzen auf 200° in Phosphorchlorid und eine Verbindung $C_7H_5Cl_3$. (Dem Chloroform entsprechende Verbindung der Benzoereihe?) — Man entfernt das Oxychlorid durch Erhitzen auf 110°, schüttelt den Rückstand mit Kalilauge und Wasser, löst in Weingeist und fällt daraus mit Wasser. — Schwach gelbliche neutrale Flüssigkeit, in Aether und Alkohol, aber nicht in Wasser löslich, bei 130° bis 140° sich zersetzend, mit Wasser auf 150° erhitzt in Salzsäure und Benzoesäure zerfallend und mit essigsaurem Silber sogleich Chlorsilber gebend (Rösing und Schischkoff, Centralbl. 1858, 326).

Chlorbenzoylchlorür, $\left.\begin{matrix} C_7H_4ClO \\ Cl \end{matrix}\right\}$ (Limpricht und Uslar, Ann. 102, 262). — Aus Chlorbenzoesäure und Phosphorchlorid dargestellt, ist es eine stark lichtbrechende, wasserhelle Flüssigkeit, die bei 225° siedet. — Die Sulfobenzoesäure liefert bei der Destillation mit Phosphorchlorid ein nach wiederholten Rectificationen gelbes, über 225° siedendes Liquidum, welches von Wasser und Alkalien in Salzsäure und Chlorbenzoesäure zerlegt wird, aber nicht das reine Chlorür dieser letzteren ist; es enthält weniger Chlor und noch Schwefel.

Chlorsalylchlorür, isomer mit der vorigen Verbindung, entsteht bei der Destillation der Salicylsäure mit Phosphorchlorid (Chiozza, Ann. 83, 318) — und lässt sich nicht ganz rein erhalten, sondern verwandelt sich bei wiederholten Destillationen in das Chlorür der Bichlorsalylsäure (Kekulé, Ann. 117, 149); — oder des salicylsauren Natriums mit Phosphoroxychlorid (Kolbe und Lautemann, Ann. 115, 183); es siedet über 240° und zersetzt sich mit heissem Wasser in Chlorsalylsäure und Salzsäure.

Bei Behandlung des rohen Chlorsalylsäurechlorids mit heissem Wasser und Alkalien bleibt ein hellgelbes Oel, das nach dem Trocknen über Chlorcalcium bei 260° farblos überdestillirt und nach einiger Zeit zu einer prächtigen Krystallmasse erstarrt. Diese Verbindung riecht schwach nicht unangenehm, besitzt im geschmolzenen Zustande das spec. Gew. 1,51, schmilzt bei 30° und zersetzt sich mit Wasser bei 150° in Salzsäure und Chlorsalylsäure; die Zusammensetzung ist $C_7H_4Cl_4$ und sie verhält sich zur Chlorsalylsäure, wie das oben beschriebene aus Benzoylchlorür und Phosphorchlorid entstehende Product $C_7H_5Cl_3$ zur Benzoesäure (Kolbe und Lautemann, l. c.).

Nitrobenzoylchlorür, $\left.\begin{matrix}C_7H_4(NO_2)O\\ Cl\end{matrix}\right\}$. — Es entsteht bei Einwirkung des Chlors auf Nitrobenzaldehyd im Sonnenlichte (Bertagnini, Ann. 79, 268), oder des Phosphorchlorids auf Nitrobenzoesäure (Cahours, Ann. 70, 42). Dem Chlorbenzoyl ähnlich riechende, gelbliche Flüssigkeit, die zwischen 265° und 268° siedet, schwerer als Wasser ist und sich in Aether unzersetzt löst.

Sulfobenzoylchlorür, $\left.\begin{matrix}C_7H_4SO_3\\ Cl_2\end{matrix}\right\}$ (Limpricht und Uslar, Ann. 102, 249). — 1 Th. vollkommen trockne Sulfobenzoesäure wird mit 2 Th. Phosphorchlorid in einer Retorte auf 170° erhitzt, der Rückstand mit kaltem Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. — Gelbliches, dickflüssiges Oel, schwach und unangenehm riechend, schwerer als Wasser und bei 300° unter Hinterlassung von Kohle unreines Chlorbenzoylchlorür liefernd (siehe oben).

Sulfobenzoyloxychlorür, $\left.\begin{matrix}H\\ C_7H_4SO_3\\ Cl\end{matrix}\right\}O$ (Limpricht und Uslar, Ann. 108, 30). — Die vorige Verbindung wird mit wenig Wasser mehrere Wochen in Berührung gelassen, oder gleiche Gewichtstheile Sulfobenzoesäure und Phosphorchlorid auf 170° erhitzt, der Rückstand mit Wasser gewaschen und aus wasserfreiem Aether umkrystallisirt. — Kleine weisse Warzen, die leicht schmelzen, in höherer Temperatur sich zersetzen und bei Behandlung mit Wasser allmälig, mit Alkalien schneller in Sulfobenzoesäure und Salzsäure zerfallen.

Benzoylbromür, $\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\ Br\end{matrix}\right\}$ (Liebig und Wöhler, Ann. 3, 266). — Brom erwärmt man mit Bittermandelöl. — Weiche, bei gewöhnlicher Temperatur halbflüssige, grossblättrige Krystallmasse, die dem Chlorbenzoyl ähnlich, aber schwächer riecht und sich mit Wasser langsam zersetzt.

Benzoyljodür, $\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\ J\end{matrix}\right\}$ (Liebig und Wöhler, l. c.). — Chlorbenzoyl wird mit Jodkalium destillirt. — Farblose, blätterig krystallinische Masse, welche leicht unter anfangender Zersetzung schmilzt.

Benzoylcyanür, $\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\ CN\end{matrix}\right\}$ (Liebig und Wöhler, l. c. Kolbe, Ann. 90, 62; 98, 344). — Benzoylchlorür wird mit Cyanquecksilber destillirt

das Destillat mit warmem Wasser gewaschen, nach dem Erstarren zwischen Papier gepresst und über Schwefelsäure getrocknet.

Farblose, grosse tafelförmige Krystalle, die bei 31⁰ schmelzen und lange flüssig bleiben, zwischen 206⁰ bis 208⁰ sieden und von kochendem Wasser kaum zersetzt werden. Beim Kochen mit Kalilauge entsteht Cyankalium und benzoesaures Kalium, beim Erwärmen mit Salzsäure und Zink eine gelbe schmierige Masse, die bei der Destillation mit Kalilauge Benzaldehyd in reichlicher Menge liefert.

αToluylchlorür, $\left.\begin{matrix}C_8H_7O \\ Cl\end{matrix}\right\}$ (Müller und Strecker, Ann. 113, 68). — Schwere, farblose Flüssigkeit. — βToluylchlorür (Cahours, Ann. 108, 316) besitzt das spec. Gew. 1,175 und siedet zwischen 214⁰ und 216⁰.

Cumylchlorür, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}O \\ Cl\end{matrix}\right\}$ (Cahours, Ann. 60, 254; 70, 45. Gerhardt, Ann. 87, 64). — Wasserhelle, sehr dünne Flüssigkeit von 1,07 spec. Gew. bei 15⁰, die zwischen 256⁰ und 258⁰ siedet.

Amide der aromatischen Säuren.

§. 439.

	Formel und Gewicht eines Moleculs.	Schmelzpunkt.
Benzamid	$\left.\begin{matrix}C_7H_5O \\ H \\ H\end{matrix}\right\}N$ 121	115⁰
Chlorbenzamid	$\left.\begin{matrix}C_7H_4ClO \\ H \\ H\end{matrix}\right\}N$ 155,5	122⁰
Chlorsalylamid	$\left.\begin{matrix}C_7H_4ClO \\ H \\ H\end{matrix}\right\}N$ 155,5	139⁰
Nitrobenzamid	$\left.\begin{matrix}C_7H_4(NO_2)O \\ H \\ H\end{matrix}\right\}N$ 166	über 100⁰
Binitrobenzamid...	$\left.\begin{matrix}C_7H_3(NO_2)_2O \\ H \\ H\end{matrix}\right\}N$ 211	183⁰
Toluylamid	$\left.\begin{matrix}C_8H_7O \\ H \\ H\end{matrix}\right\}N$ 135	
Cuminamid	$\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}O \\ H \\ H\end{matrix}\right\}N$ 163	

Vergl. §. 36 und §. 134.

Benzamid, $\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\H\\H\end{matrix}\right\}N$. — Es wurde von Liebig und Wöhler (Ann. 3, 268) entdeckt. — Kohlensaures Ammonium und Benzoylchlorür werden zusammengerieben und gelinde erwärmt; man entfernt durch Waschen mit kaltem Wasser den Salmiak und reinigt den Rückstand durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser oder Weingeist. — Benzoesäureäther lässt man mit concentrirtem wässrigem Ammoniak in einer verschlossenen Flasche so lange in Berührung, als sich noch Krystalle von Benzamid absetzen. — Benzoesäureanhydrid liefert mit wässrigem Ammoniak Benzamid. — Hippursäure wird mit Wasser und Bleisuperoxyd so lange gekocht, als sich noch Kohlensäure entwickelt, und von Zeit zu Zeit durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure das gebildete hippursaure Blei zersetzt; aus dem heissen Filtrat krystallisirt Hippursäure und beim Verdunsten der davon getrennten Flüssigkeit Benzamid heraus (Fehling, Ann. 28, 48).

Aus heisser wässriger Lösung krystallisirt das Benzamid bei schnellem Erkalten in Blättchen, bei langsamem in feinen Nadeln, die sich nach einiger Zeit in grosse Krystalle verwandeln; es löst sich leicht in Alkohol, Aether und heissem Wasser, wenig in kaltem Wasser, schmilzt bei 115°, verdampft in etwas höherer Temperatur und lässt sich unverändert destilliren.

Das Benzamid liefert Benzonitril, wenn es in Dampfform durch ein rothglühendes Rohr geleitet, oder mit Phosphorchlorid, Benzoylchlorür oder Benzoesäureanhydrid destillirt wird. Die Gleichungen für diese beiden letzten Zersetzungen sind:

$$C_7H_7NO + \underset{\text{Benzoyl-chlorür.}}{C_7H_5O,Cl} = \underset{\text{Benzoe-säure.}}{C_7H_6O_2} + \underset{\text{Benzo-nitril.}}{C_7H_5N} + HCl.$$

$$C_7H_7NO + \underset{\text{Benzoesäure-anhydrid.}}{C_{14}H_{10}O_3} = 2\underset{\text{Benzoe-säure.}}{C_7H_6O_2} + \underset{\text{Benzo-nitril.}}{C_7H_5N}.$$

Das Benzamid löst Quecksilberoxyd in reichlicher Menge und bildet damit eine in heissem Weingeist lösliche, in blendend weissen Blättchen krystallisirende Verbindung: $\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\Hg\\H\end{matrix}\right\}N$ (Dessaignes, Ann. 82, 234). — In warmer concentrirter Salzsäure löst sich das Benzamid und beim Erkalten scheiden sich lange zusammengehäufte Nadeln ab, welche an der Luft fortwährend Salzsäure abdunsten; die Zusammensetzung ist wahrscheinlich: $\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\H\\H\end{matrix}\right\}N,HCl$ (Dessaignes, l. c.). — Von Brom wird das Benzamid ohne Zersetzung gelöst und in Winterkälte setzen sich rubinrothe Krystalle, $\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\H\\H\end{matrix}\right\}N,Br_2$, ab, die an der Luft Brom entwickeln, von Wasser langsam, von Ammoniak sogleich unter Abscheidung von Benzamid zersetzt werden (Laurent, Journ. f. prakt. Chem. 35, 433).

Chlorbenzamid, $\left.\begin{matrix}C_7H_4ClO\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ (Limpricht und Uslar, Ann. 102, 263). — Blättrige Krystalle, leicht in Weingeist und heissem Was-

ser, wenig in kaltem Wasser löslich, bei 122⁰ schmelzend und in geringer Menge sublimirend.

Chlorsalylamid, $\left.\begin{matrix} C_7H_4ClO \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$ (Kekulé, Ann. 117, 154). — Aus dem Destillat der Salicylsäure mit Phosphorchlorid und Ammoniak oder kohlensaurem Ammonium dargestellt, krystallisirt es aus heissem Wasser in langen Nadeln, die leicht in Weingeist, Aether und heissem Wasser, wenig in kaltem Wasser löslich sind, bei 139⁰ schmelzen und unzersetzt sublimiren.

Nitrobenzamid, $\left.\begin{matrix} C_7H_4(NO_2)O \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$. — Es wurde von Field (Ann. 65, 55) beim Erhitzen des nitrobenzoesauren Ammoniums entdeckt, lässt sich aber leichter aus Nitrobenzoeäther oder Nitrobenzoylchlorür mit Ammoniak darstellen. — Gelbe, über 100⁰ schmelzende lange Nadeln, die gegen die gewöhnlichen Lösungsmittel sich wie Benzamid verhalten. — Die weingeistige Lösung erleidet von Schwefelammonium eine complicirte Zersetzung, die wässrige liefert damit

Benzalaninamid, $\left.\begin{matrix} CO \\ C_6H_4 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$ (Chancel, Ann. 72, 276).

Binitrobenzamid, $\left.\begin{matrix} C_7H_3(NO_2)_2O \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$ (Voit, Ann. 99, 105). — Schwach gelblich gefärbte Blättchen oder Säulen, die bei 183⁰ schmelzen und sich in höherer Temperatur zersetzen ohne zu sublimiren.

Thiobenzamid, $\left.\begin{matrix} C_7H_5S \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$ (Cahours, Journ. f. prakt. Chem. 45, 354). — In eine schwach ammoniakalische weingeistige Lösung des Benzonitrils leitet man Schwefelwasserstoff, dampft ein, vermischt mit Wasser und löst den gelben flockigen Niederschlag in kochendem Wasser, woraus beim Erkalten lange, schwefelgelbe, seideglänzende Nadeln des Thiobenzamids anschiessen. Quecksilberoxyd zerlegt sie in Wasser, Schwefelquecksilber und Benzonitril; salpetersaures Silber bewirkt eine ganz ähnliche Zersetzung.

Sulfobenzamid, $\left.\begin{matrix} C_7H_4SO_3 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 + H_2O$ (Limpricht und Uslar, Ann. 102, 253; 106, 32). — Sulfobenzoylchlorür wird in kleinen Portionen zu concentrirtem wässrigem Ammoniak gefügt, nach dem Erkalten der Niederschlag mit kaltem Wasser gewaschen und aus heissem Weingeist unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. — Kleine Nadeln, in Wasser und Weingeist in der Wärme leicht, in der Kälte schwer löslich; sie verlieren bei 100⁰ das Krystallwasser und setzen sich dann aus einer Lösung in

heissem absolutem Weingeist in kleinen glasglänzenden, wasserfreien Krystallen ab; bei 170° tritt Schmelzung ein, die geschmolzene Masse bleibt lange weich und erstarrt zuletzt zu einer glasigen Masse; zwischen 270° und 290° ist Zersetzung in geringem Grade wahrnehmbar. — Das Sulfobenzamid geht beim Kochen mit Alkalien unter Ammoniakentwickelung in Sulfobenzaminsäure über. Phosphorchlorid wirkt erst gegen 100° auf das Sulfobenzamid ein; wird diese Temperatur nicht überschritten, so bleibt ein beim Erkalten zäher Syrup, der wahrscheinlich $C_7H_6N_2SO_2, HCl$ zusammengesetzt ist und nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Sulfobenzamid.}}{C_7H_8N_2SO_4} + PCl_5 = C_7H_6N_2SO_2, HCl + PCl_3O + HCl$$

entsteht; destillirt man dagegen, so gehen Phosphoroxychlorid und gechlortes Benzonitril über:

$$C_7H_6N_2SO_2, HCl = \underset{\text{Gechlortes Benzonitril.}}{C_7H_4ClN} + SO_2 + NH_3.$$

Wird der in der Retorte bleibende (noch mit Phosphorchlorid gemengte) Syrup mit Wasser oder Ammoniak übergossen, so löst sich zuerst Alles; bald scheiden sich aber Krystalle ab, von welchen man nach dem Abdampfen noch eine grössere Menge bekommt. Sie sind zusammengesetzt $C_7H_6N_2SO_2$, schmelzen bei 145°, erstarren wieder krystallinisch und liefern beim Kochen mit Kali unter Ammoniakentwickelung Sulfobenzoesäure. — Dieselben Krystalle gewinnt man aus der einige Zeit geschmolzenen Sulfobenzaminsäure (welche dabei wohl Sulfobenzoesäureanhydrid wird, siehe unten), wenn man diese mit der doppelten Menge Phosphorchlorid destillirt und das mit Wasser gewaschene Destillat mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit zusammenbringt; die Metamorphosen erfolgen wahrscheinlich nach den Gleichungen:

$$C_7H_4SO_4 + 2PCl_5 = C_7H_2SO_2, Cl_2 + 2PCl_3O + 2HCl.$$
$$C_7H_2SO_2, Cl_2 + 2NH_3 = C_7H_6N_2SO_2 + 2HCl.$$

Sulfobenzaminsäure, $\left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix}H\\H\\C_7H_4SO_3\end{matrix}\right\} N \\ H \end{matrix}\right\} O$ (Limpricht und Uslar, l. c.). — Sie bildet sich aus Sulfobenzamid oder methylsulfobenzoesaurem Ammonium beim Erwärmen mit Kalilauge. — Sulfobenzamid wird mit Kalilauge zum Brei angerührt und einige Stunden im Wasserbade erwärmt, die mit Wasser verdünnte klare Lösung mit Salzsäure vermischt und der Niederschlag nach dem Auswaschen aus kochendem Wasser umkrystallisirt. — Weisse Schuppen, die kaum in kaltem Wasser, mehr in Aether und leicht in Weingeist löslich sind; sie schmelzen über 200° und erstarren beim Erkalten zu einer durchscheinenden krystallinischen Masse; im Rohr erhitzt, liefern sie kein Sublimat, auf dem Platinblech erhitzt, verflüchtigen sie sich in weissen, nicht zum Husten reizenden Dämpfen. — Erhält man die Sulfobenzaminsäure einige Zeit geschmolzen, so ist sie dann leicht löslich in Wasser und liefert nach der Neutralisation mit

Basen sulfobenzoesaure Salze; wahrscheinlich geht die Zersetzung nach der Gleichung:

$$\mathrm{C_7H_7NSO_4} = \underset{\text{Sulfobenzoe-säureanhydrid}}{\mathrm{C_4H_4SO_4}} + \mathrm{NH_3}$$

vor sich und das Anhydrid verwandelt sich mit Wasser in Sulfobenzoesäure. Mit Schwefelsäureanhydrid bildet sie langsam eine braune, zähe Masse, die sich in Wasser unter Bildung von Sulfobenzoesäure löst.

Das Bariumsalz, $\mathrm{C_7H_6BaNSO_4} + 2\,\mathrm{H_2O}$, bildet leicht lösliche concentrisch gruppirte Nadeln. — Das Silbersalz, $\mathrm{C_7H_6AgNSO_4} + \mathrm{H_2O}$, ist ein weisser krystallinischer Niederschlag, der aus heissem Wasser in langen, concentrisch gruppirten Nadeln anschiesst.

Sulfobenzaminsäure-Aethyläther, $\mathrm{C_7H_6(C_2H_5)NSO_4}$. — Durch die weingeistige Lösung der Sulfobenzaminsäure wird Salzsäuregas geleitet, dann abgedampft und der mit Sodalösung gewaschene Rückstand aus heissem Weingeist umkrystallisirt. — Ziemlich grosse durchsichtige Krystalle, die leicht in Weingeist, Aether und heissem Wasser löslich sind und sich aus letzterem beim Erkalten in glasglänzenden Nadeln abscheiden; sie schmelzen bei vorsichtigem Erhitzen und erstarren beim Erkalten krystallinisch.

Sulfobenzaminsäurechlorür, $\left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{C_7H_4SO_3}\end{matrix}\right\}\mathrm{N}\;\;\left.\begin{matrix}\mathrm{C_7H_4SO_3}\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right\}$. — In einer Retorte wird 1 Th. Sulfobenzaminsäure mit $1\frac{1}{2}$ Th. Phosphorchlorid auf 200⁰ erhitzt; es bleibt als Rückstand das Chlorür als bernsteingelbes, öliges Liquidum, das mit Wasser in Salzsäure und Sulfobenzaminsäure, mit Ammoniak in Salmiak und Sulfobenzamid zerfällt; bei der Destillation geht in vorherrschender Menge gechlortes Benzonitril über.

Werden gleiche Gewichtstheile Sulfobenzaminsäure und Phosphorchlorid in einer Retorte erhitzt und behandelt man die zurückbleibende gelbe blasige Masse mit Aether, so bleibt eine weisse pulverige Masse, amorphe Sulfobenzaminsäure, ungelöst. Diese amorphe Sulfobenzaminsäure erscheint unter dem Mikroskop in kleinen Kügelchen, bleibt bei anhaltendem Kochen mit Wasser, Weingeist und Aether ungelöst und unverändert, verwandelt sich aber in gewöhnliche krystallisirte Säure, wenn sie mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 180⁰ erhitzt wird. Die amorphe Säure löst sich in kohlensauren Alkalien unter Brausen, wird durch Säuren aus dieser Lösung wieder amorph gefällt und bildet Salze, die zu einer glasglänzenden, nicht krystallinischen Masse eintrocknen.

Engelhard (Ann. 108, 343) hat aus Benzonitril und Schwefelsäureanhydrid eine Sulfobenzaminsäure dargestellt, die in einigen Eigenschaften von der vorhin beschriebenen abzuweichen scheint. — Stark abgekühltes Benzonitril lässt man langsam die Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid absorbiren, lässt einige Zeit an der Luft stehen, entfernt die überschüssige Schwefelsäure mit Wasser, löst den Rückstand in heissem Weingeist, aus welcher Lösung nach Zusatz von etwas Aether die Sulfobenzaminsäure krystallisirt.

Rhomboedrische Krystalle, wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich, und daraus wieder in durchsichtigen, rhomboedrischen oder nadelförmigen Krystallen anschiessend; in heissem Weingeist ist sie leicht, schwieriger in kaltem löslich. — Das Bariumsalz ist $C_7H_6BaNSO_4 + 2H_2O$ zusammengesetzt, das Wasser entweicht bei 80⁰.

*α*Toluylamid, $\left.\begin{matrix}C_8H_7O\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ (Müller und Strecker, Ann. 113, 68). — Es bildet kleine weisse Krystallschuppen.

Das Nitrotoluylamid, $\left.\begin{matrix}C_8H_6(NO_2)O\\H\\H\end{matrix}\right\}N$, und daraus mit Schwefelammonium das Tolalaninamid, $C_8H_{10}N_2O$, welches mit siedender Kalilauge Tollactinsäure, $C_8H_9NO_2$, liefert, hat Noad (Jahresber. 1854, 418) dargestellt.

Cuminamid, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}O\\H\\H\end{matrix}\right\}N$. — Es wurde 1847 von Field (Ann. 65, 45) durch Erhitzen des cuminsauren Ammoniums und durch Behandlung des Cumonitrils mit weingeistigem Kali gewonnen, später von anderen Chemikern nach den gebräuchlicheren Methoden zur Darstellung der Amide erhalten (Gerhardt und Chiozza, Ann. 87, 79 und 299). — Cuminsaures Ammonium wird in einer Retorte längere Zeit bis zum beginnenden Schmelzen erhitzt. — Aus concentrirter wässriger Lösung krystallisirt es in Tafeln, aus verdünnter in langen Nadeln.

Phenylbenzamid, Benzanilid, $\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}N$ (Gerhardt, Journ. f. prakt. Chem. 38, 304. Ann. 87, 164). — Das aus Anilin und Benzoylchlorür gewonnene Product wird mit kochendem Wasser und sehr verdünnter Kalilauge gewaschen, aus Weingeist umkrystallisirt und — um die braune Färbung zu entfernen — destillirt. — Benzoesäureanhydrid wird in der Wärme in Anilin gelöst.

Perlmutterglänzende in Wasser unlösliche Schuppen. — Sie entwickeln bei gelindem Erwärmen mit Phosphorchlorid Salzsäure und Phosphoroxychlorid und es entsteht eine zähe Masse, Benzanilidchlorür, $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}Cl\\C_7H_4\end{matrix}\right\}\\C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}N$, die sich mit Wasser sogleich zersetzt unter Bildung einer in Wasser unlöslichen, aus Weingeist in schönen Blättern anschiessenden Substanz, welche mit Benzanilid gleichen Schmelzpunkt besitzt, mit Weingeist sich ebenfalls sogleich zersetzt (unter Bildung von Benzanilid), in Aether sich unverändert löst und bei der Destillation Benzonitril und wahrscheinlich Phenylchlorür liefert. — Das Benzanilidchlorür giebt mit kohlensaurem Ammonium eine Masse, die nach dem Waschen mit Wasser aus heissem Alkohol in bräunlich gelben, strahligen Warzen auskrystallisirt, wahrscheinlich $\left.\begin{matrix}C_7''H_4\\(C_6H_5)H\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$; mit überschüssigem Anilin giebt das Chlorür ein krystallinisches Product: $\left.\begin{matrix}C_7''H_4\\(C_6H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$, das mit kochender Kalilauge Salicylsäure bildet (Gerhardt, Ann. 108, 217).

Auf das Benzanilid wirkt Chlorbenzoyl erst bei 160⁰ bis 180⁰ ein; es entwickelt sich Salzsäure und es entsteht ein zähes, allmälig krystallinisch werden-

des Product, das mit Sodalösung gewaschen und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt wird. Dasselbe ist Dibenzoylphenylamid, $\left.\begin{array}{r}C_7H_5O\\C_7H_5O\\C_6H_5\end{array}\right\}N$, und besteht aus weissen, glänzenden Nadeln, welche ziemlich leicht in absolutem Alkohol und Aether, wenig in siedendem Wasser, etwas mehr in wässrigem Ammoniak löslich sind, bei 137° schmelzen und in höherer Temperatur strahlenförmig sublimiren (Gerhard und Chiozza, Ann. 87, 302).

Durch Einwirkung von Benzoylchlorür auf Chloranilin und Nitranilin entstehen $\left.\begin{array}{r}C_7H_5O\\C_6H_4Cl\\H\end{array}\right\}N$, aus heissem Weingeist in durchsichtigen, sechsseitigen Tafeln krystallisirend, und $\left.\begin{array}{r}C_7H_5O\\C_6H_4(NO_2)\\H\end{array}\right\}N$, aus heissem Weingeist in perlmutterglänzenden Blättchen anschiessend (Engelhardt, Jahresber. 1855, 541).

Sulfobenzanilid, $\left.\begin{array}{r}C_7H_4SO_3\\(C_6H_5)_2\\H_2\end{array}\right\}N_2$ (Limpricht und Uslar, Ann. 102, 258). — Sulfobenzoylchlorür wird mit Anilin vermischt, das feste Product mit kaltem Wasser gewaschen und mit Weingeist unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. — Kleine weisse Krystalle, die sich beim Trocknen bräunen, schwer in heissem Wasser, leicht in heissem Alkohol und Aether löslich sind, von Kalilauge in der Kälte nicht verändert, in der Hitze unter Abscheidung von Anilin zersetzt werden.

Cumanilid, Phenylcuminamid, $\left.\begin{array}{r}C_6H_5\\C_{10}H_{11}O\\H\end{array}\right\}N$ (Cahours, Ann. 70, 46). — Es wird aus Cumylchlorür und Anilin dargestellt und krystallisirt in seideglänzenden Nadeln.

Aldehyde, $\left.\begin{array}{r}C_nH_{2n-9}O\\H\end{array}\right\}$.

§. 440.

	Formel und Gewicht eines Molecüls.	Siedepunkt.	Spec. Gew.	Spec. Gew. d. Dampfes (berechnet).	Spec. Vol. (berechnet).
Benzaldehyd (Bittermandelöl)	$\left.\begin{array}{r}C_7H_5O\\H\end{array}\right\}$ 106	179°,5	1,0636 bei 0°	3,67	122,2
Cuminaldehyd (Cuminol)	$\left.\begin{array}{r}C_{10}H_{11}O\\H\end{array}\right\}$ 148	236°,6	0,9832 bei 0°	5,12	188,2

Diese Aldehyde sind aromatisch riechende Oele, über deren Vorkommen und Darstellung die §§. 441 und 454 zu vergleichen sind und welche sehr viele Eigenschaften mit den Aldehyden der fetten Säuren (§. 136) gemein haben: Uebergang in eine Säure durch Sauerstoffaufnahme, Verbindbarkeit mit sauren schwefligsauren Alkalien u. s. w. — Mehrere Metamorphosen bedürfen hier jedoch einer weiteren Besprechung.

Die Aldehyde zerlegen sich mit weingeistigem Kali in den zugehörigen Alkohol und die zugehörige Säure:

$$\underset{\text{Benzal-}\atop\text{dehyd.}}{2\,C_7H_6O} + H_2O = \underset{\text{Benzyl-}\atop\text{alkohol.}}{C_7H_8O} + \underset{\text{Benzoe-}\atop\text{säure.}}{C_7H_6O_2}.$$

Für die Aldehyde der fetten Säuren ist das Eintreten derselben Reaction erst in neuerer Zeit von Fittig (Ann. 117, 68) nachgewiesen, auch bilden sich bei diesen viele secundäre Producte.

Phosphorsuperchlorid erzeugt Producte, die identisch mit den zweifach gechlorten Kohlenwasserstoffen, C_nH_{2n-6}, sind:

$$C_7H_6O + PCl_5 = \underset{\text{Chlor-}\atop\text{benzol.}}{C_7H_6Cl_2} + POCl_3.$$

Das Chlorbenzol ist identisch mit dem zweifach gechlorten Chlortoluol. Die Eigenschaften dieser Verbindungen erklären sich am leichtesten, wenn für die Aldehyde die Formel: $C_7\overset{\prime\prime}{H_6}, O$ gewählt wird, wie es schon früher bei den Aldehyden der fetten Säuren geschehen; $C_7\overset{\prime\prime}{H_6}$ verhält sich dann wie das Radical eines zweisäurigen Alkohols, und die davon sich ableitenden Verbindungen sind: $\left.\begin{matrix}C_7\overset{\prime\prime}{H_6}\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}O_2$, Aethylbenzoläther (entsprechend dem Acetal); $\left.\begin{matrix}C_7\overset{\prime\prime}{H_6}\\(C_2H_3O)_2\end{matrix}\right\}O_2$, Essigsäurebenzoläther; $\left.\begin{matrix}C_7\overset{\prime\prime}{H_6}\\C_7\overset{\prime\prime}{H_6}\\C_7\overset{\prime\prime}{H_6}\end{matrix}\right\}N_2$, Tribenzolamin oder Hydrobenzamid. — Letztere Verbindung bildet sich auch aus Ammoniak und den aromatischen Aldehyden:

$$3\,C_7\overset{\prime\prime}{H_6}, O + 2\,NH_3 = \underset{\text{Hydrobenz-}\atop\text{amid.}}{C_{21}H_{18}N_2} + 3\,H_2O,$$

welche also gegen Ammoniak sich wesentlich verschieden von den fetten Aldehyden verhalten.

Die Hydramide, wie man diese Verbindungen genannt hat, erleiden sehr merkwürdige Metamorphosen: Beim Erhitzen oder Kochen mit Alkalien verwandeln sie sich in isomere, stark basische Verbindungen, das Hydrobenzamid z. B. in Amarin. Ob sie mit Blausäure und Salzsäure den Alaninen entsprechende Verbindungen liefern, ist noch nicht untersucht.

Es ist endlich noch auf das ganz abweichende Verhalten (wenigstens des Bittermandelöls) gegen die meisten Reagentien bei Gegenwart von Blausäure aufmerksam zu machen: Ammoniak erzeugt dann die verschiedenartigsten Producte und wenig oder kein Hydrobenzamid; mit Kali geht das blausäurehaltige Bittermandelöl in das polymere Benzoin über u. s. w.

§. 441. Bittermandelöl, Benzaldehyd, C_6H_7O. — Es wurde 1803 von Martrès entdeckt und 1832 von Liebig und

Wöhler (Ann. 22, 1) die Zusammensetzung und wichtigsten Eigenschaften desselben festgestellt.

Das Amygdalin zerlegt sich in Berührung mit Emulsin und Wasser in Bittermandelöl, Blausäure und Zucker (§. 314); werden bittere Mandeln, Pfirsichkerne, Kirschlorbeerblätter, die Rinde von Prunus padus, Blätter, Blüthen und Rinde vieler Pomaceen und Amygdaleen mit Wasser übergossen und nach einiger Zeit destillirt, so gehen mit den Wasserdämpfen Bittermandelöl und Blausäure über (oft hat man sich mit der Nachweisung der letzteren begnügt, in der Voraussetzung, dass nur das Amygdalin unter diesen Verhältnissen Blausäure liefert). — Das Bittermandelöl entsteht ferner: Bei Behandlung des Benzylalkohols mit gewöhnlicher Salpetersäure (Cannizzaro, Ann. 88, 129); des Benzoylchlorürs mit Wasserstoffkupfer (Chiozza, Ann. 85, 232); des Benzoylcyanürs mit Zink und Salzsäure (Kolbe, Ann. 98, 344); bei Destillation eines Gemenges von benzoesaurem und ameisensaurem Calcium (Piria, Ann. 100, 104); bei Behandlung der Glieder der Cinnamylreihe — Zimmtaldehyd, Zimmtsäure, Styracin, — mit oxydirenden Substanzen; bei Oxydation der Proteinstoffe mit Chromsäure oder Braunstein und Schwefelsäure (Guckelberger, Ann. 64, 39. Keller, Ann. 72, 26); bei trockner Destillation des Zuckers (Völkel, Ann. 85, 68).

Durch kaltes Auspressen von fettem Oel befreite bittere Mandeln lässt man mit Wasser übergossen 24 Stunden stehen und unterwirft dann der Destillation (am besten der Dampfdestillation). Das mit den Wasserdämpfen übergegangene Oel wird vom Wasser getrennt und zur Befreiung von der Blausäure mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium geschüttelt, die ausgeschiedene krystallinische Verbindung nach einigen Stunden abgepresst, mit kaltem Weingeist gewaschen, in wenig heissem Wasser gelöst und mit einer heissen Sodalösung vermischt. Das sich abscheidende Bittermandelöl wird endlich mit Chlorcalcium entwässert und rectificirt. — Das Wasser, welches bei der Destillation der bitteren Mandeln übergeht, enthält noch viel Bittermandelöl gelöst; zur Gewinnung desselben sättigt man mit Kochsalz und destillirt wieder, wobei das Bittermandelöl zu Anfang mit den Wasserdämpfen übergeht.

Das Bittermandelöl ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von angenehmem Geruch und brennend aromatischem Geschmack; es besitzt bei 0° das spec. Gew. 1,0636, siedet bei 179°,5, löst sich in 30 Th. kaltem Wasser, in Weingeist und Aether in jedem Verhältniss.

Bittermandelöl, in Dampfform durch ein rothglühendes mit Bimsteinstücken gefülltes Rohr geleitet, zerfällt in Kohlenoxyd und Benzol. Durch den Sauerstoff der Luft und gleichzeitige Einwirkung des Lichts verwandelt es sich in Benzoesäure; im Dunkeln findet diese Oxydation nicht (oder nur in geringem Grade) Statt, weil der Sauerstoff nur im Lichte vom Bittermandelöl in Ozon übergeführt wird, welches sich zuerst im Bittermandelöl löst und darauf dasselbe oxydirt. Vergl. §. 38 (Schönbein, Ann. 102, 129). Oxydirend wirkende Stoffe erzeugen leicht Benzoesäure. — Trocknes Chlor oder Brom bilden Benzoylchlorür und Salzsäure oder Benzoylbromür und Bromwasserstoffsäure. Beim Einleiten des Chlors bleibt immer ein Theil des Bittermandelöls unzersetzt und nach längerem Stehen scheiden sich schöne Krystallblättchen ab, die eine Verbindung von Chlorbenzoyl und Bit-

termandelöl sind: $C_{14}H_{11}ClO_2 \left\{ \begin{matrix} C_7H_5O \\ C_7''H_6 \\ Cl \end{matrix} \right\} O$; beim Kochen mit Wasser zerlegen sie sich in Salzsäure, Benzoesäure und Bittermandelöl (Laurent und Gerhardt, Ann. 76, 306). — Rauchende Schwefelsäure und Schwefelsäureanhydrid erzeugen eine Sulfosäure, deren Bariumsalz löslich ist. Rauchende Salpetersäure oder ein Gemisch derselben mit concentrirter Schwefelsäure verwandeln das Bittermandelöl in der Kälte in Nitrobittermandelöl. Phosphorchlorid zerlegt sich mit dem Bittermandelöl in Chlorbenzol und Phosphoroxychlorid. — Kalium soll sich ohne Wasserstoffentwickelung (?) in Bittermandelöl auflösen. Schmelzendes Kalihydrat bildet unter Wasserstoffentwickelung benzoesaures Kalium; weingeistiges Kali zerlegt es in Benzylalkohol und benzoesaures Kalium. — Beim Auflösen des Bittermandelöls in mit Salzsäure gesättigtem Alkohol, Hinzufügen von Zink und Kochen nach dem Aufhören der stürmischen Reaction scheidet sich ein schweres, beim Erkalten fest werdendes Oel ab, das beim freiwilligen Verdunsten seiner ätherischen Lösung farblose Krystallgruppen liefert (Zinin, Centralbl. 1861, 555).

Wässriges Ammoniak verwandelt das Bittermandelöl nach einiger Zeit in Hydrobenzamid, mit Anilin entsteht Benzanilid und mit Harnstoff Benzoylureid. — Ein Gemisch von Ammoniak und Schwefelkohlenstoff bildet ausser anderen Verbindungen auch Sulfocyanbenzoyl. Schwefelammonium bringt verschiedenartige Producte hervor, unter welchen besonders Schwefelbenzen enthalten ist.

Das Bittermandelöl bildet mit Zinnchlorid und Chlorcalcium leicht zersetzbare, krystallisirende Verbindungen.

Das mit Blausäure gemischte Bittermandelöl verhält sich gegen die meisten Reagentien verschieden vom reinen Bittermandelöl: Von feuchtem Chlor, von Chlorschwefel und von rauchender Schwefelsäure wird es in stilbinige Säure verwandelt. In Wasser gelöst und mit Salzsäure unter 100⁰ verdunstet, bildet sich blausaures Bittermandelöl, beim Sieden Mandelsäure. Mit wässrigem Kali in Berührung bildet sich das mit dem Bittermandelöl polymere Benzoin; dieselbe Verbindung entsteht auch beim Vermischen des reinen Bittermandelöls mit Cyankalium. Ammoniak verwandelt es in ein gelbes Harz, das ein in der Zusammensetzung wechselndes Gemenge verschiedener Verbindungen ist.

§. 442. Chlorbenzol, $\left. \begin{matrix} C_7''H_6 \\ Cl_2 \end{matrix} \right\}$. — Von Cahours 1848 (Ann. 70, 39) entdeckt und später vorzüglich von C. Wicke (Ann. 102, 358) und Engelhardt (Centralbl. 1857, 657) untersucht. — Man unterwirft ein Gemenge von 1 Mol. gereinigtem Bittermandelöl mit etwas mehr als 1 Mol. Phosphorchlorid der Destillation und scheidet aus dem Uebergehenden durch fractionirte Destillation das bei 206⁰ siedende Chlorbenzol. — Ebenso wie nach Beilstein (S. 163) das aus Aethylchlorür und Chlor erhaltene Product $C_2H_4Cl_2$ identisch mit der aus Acetaldehyd und Posphorchlorid gewonnenen Verbindung ist, ist auch dieses Chlorbenzol identisch mit der Verbindung, welche aus Toluol und Chlor erhalten wird (Beilstein, Ann. 116, 336). Toluol wird bei gewöhn-

licher Temperatur im zerstreuten Licht der Einwirkung des Chlors ausgesetzt und durch fractionirte Destillation das zwischen 200° und 210° Siedende abgeschieden. — Farbloses stark lichtbrechendes Liquidum, das in der Kälte wenig, in der Wärme stark reizend riecht, bei 16° das spec. Gew. 1,245 besitzt und bei 206° siedet (Cahours. An dem aus Toluol dargestellten Chlorbenzol konnte Beilstein selten einen constanten Siedepunkt beobachten; einmal destillirte eine grössere Menge zwischen 200,5° und 201,5°). Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Von Sauerstoff wird es nicht verändert; mit sauren schwefligsauren Alkalien geht es keine Verbindung ein; salpetersaures Silber fällt aus der alkoholischen Lösung alles Chlor als Chlorsilber und verwandelt das Chlorbenzol wieder in Bittermandelöl. Wasser zerlegt das Chlorbenzol langsam in Bittermandelöl und Salzsäure; Silberoxyd, Quecksilberoxyd und Bleioxyd bewirken Zersetzung in Chlormetall und Bittermandelöl. Natrium wirkt selbst bei 206° nicht auf Chlorbenzol ein (nach Beilstein bildet sich ein braunes Harz). Beim Erwärmen mit wässrigem oder weingeistigem Kali auf 100° bilden sich Chlorkalium und Bittermandelöl; die Natriumalkoholate bilden Chlorkalium und Doppeläther. Mit weingeistigem Kaliumsulfhydrat entsteht Sulfobenzol, mit weingeistigem Sulfocyankalium ein nach Senföl riechendes Oel. In trocknem Ammoniakgas lässt sich das Chlorbenzol unverändert destilliren; mit wässrigem Ammoniak mehrere Monate bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung, entsteht Hydrobenzamid, mit wässrigem oder weingeistigem Ammoniak bei 100° Salmiak und Bittermandelöl. — Concentrirte Schwefelsäure zerlegt das Chlorbenzol schon in der Kälte; beim Erwärmen entwickelt sich Salzsäure und der Rückstand riecht nach dem Verdünnen mit Wasser nach Bittermandelöl.

Methylbenzoläther, $\left.\begin{matrix}\Theta_7 H_6 \\ (\Theta H_3)_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$. — Zu einer Lösung von Natrium (1 Mol.) in reinem Holzgeist fügt man Chlorbenzol (1 Mol.) und kocht einige Stunden, entfernt den überschüssigen Holzgeist durch Destillation, vermischt den Rückstand mit Wasser und destillirt den sich abscheidenden Methylbenzoläther nach dem Entwässern mit eingesenktem Thermometer. — Wasserhelle, angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit, die schwerer als Wasser ist, sich nicht in demselben, aber leicht in Weingeist und Aether löst und bei 208° (unter geringer Zersetzung) siedet (Wicke).

Aethylbenzoläther, $\left.\begin{matrix}\Theta_7 \overset{\prime\prime}{H_6} \\ (\Theta_2 H_5)_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$. — Darstellung wie die vorige Verbindung. Er entsteht auch, wenn salzsaures Hydrobenzamid mit absolutem Weingeist zersetzt (Liecke, Ann. 112, 303) oder die Lösung des Hydrobenzamids in absolutem Weingeist mit einer gleichen Lösung der schwefligen Säure vermischt wird (Otto, Ann. 112, 305). — Wasserhelle, angenehm nach Geranium riechende Flüssigkeit, die schwerer als Wasser ist und bei 222° siedet (Wicke).

Amylbenzoläther, $\left.\begin{matrix}\Theta_7 \overset{\prime\prime}{H_6} \\ (\Theta_5 H_{11})_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$. — Schwach gelbliches Oel, entfernt nach Fuselöl riechend, leichter als Wasser und bei 292° unter ziemlich bedeutender Zersetzung siedend (Wicke).

Essigsäure-Benzoläther, $\left.\begin{matrix} \overset{''}{C_7H_5} \\ (C_2H_3O)_2 \end{matrix}\right\} O_2$. — Trocknes essigsaures Silber wird mit Chlorbenzol zusammengerieben und das Gemenge in einem Kölbchen gelinde erwärmt; es tritt heftige Reaction ein, der Rückstand giebt an Aether Essigsäure-Benzoläther ab, welcher durch Verdunsten der ätherischen Lösung gewonnen, mit verdünnter Sodalösung gewaschen, wieder in Aether gelöst und durch freiwillige Verdunstung daraus abgeschieden wird. Er bleibt als dickes, bald krystallinisch erstarrendes Oel. — Weisse, glänzende, kleine Zwillingskrystalle, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, bei 36° schmelzend, bei 190° anfangend zu sieden und bei allmäligem Steigen des Thermometers auf 240° sich in Bittermandelöl und Essigsäureanhydrid zerlegend. Der Essigsäure-Benzoläther wird von verdünnter Schwefelsäure und wässrigem Kali bei 100° in Bittermandelöl und Essigsäure, von wässrigem Ammoniak bei derselben Temperatur in Acetamid und Hydrobenzamid zerlegt (Wicke).

Benzoesäure-Benzoläther, $\left.\begin{matrix} C_7H_5 \\ (C_7H_5O)_2 \end{matrix}\right\} O_2$. — Aus ätherischer Lösung setzt er sich als Oel ab, das nach einiger Zeit zu einer weissen festen Masse erstarrt; aus weingeistiger Lösung krystallisirt er bei allmäliger Verdunstung in durchsichtigen Krystallen, die bei 50° schmelzen und sich in höherer Temperatur zersetzen (Engelhardt).

Valeriansäure-, Schwefelsäure- und Bernsteinsäure-Benzoläther sind ölförmig. — Chlorbenzol wirkt auf oxalsaures Silber — auch bei künstlicher Abkühlung — mit solcher Heftigkeit ein, dass die organische Substanz fast vollständig verflüchtigt und zersetzt wird (Wicke). Bedeckt man aber das Gemenge mit Steinöl, so tritt beim Erwärmen eine nicht stürmische Entwickelung von Kohlensäure und Kohlenoxyd ein, und im Rückstand ist Bittermandelöl (Galowkinsky und Beilstein).

Sulfobenzol, C_7H_6S. — Weingeistiges Kaliumsulfhydrat wird mit Chlorbenzol vermischt, nach beendigter Reaction Wasser zugemischt und das ungelöst bleibende ölförmige Sulfobenzol in heissem Weingeist gelöst, woraus es beim Erkalten krystallisirt. — Weisse, krystallinische Schüppchen, bei 64° schmelzend, in höherer Temperatur unter theilweiser Zersetzung siedend und bei Behandlung mit Salpetersäure eine in gelben, glänzenden Blättchen krystallisirende Verbindung liefernd, die in Alkalien löslich ist (Cahours. Engelhardt). Nach Beilstein liefert Chlorbenzol (aus Toluol) mit Kaliumsulfhydrat ein unangenehm riechendes Oel, aus welchem sich nach einiger Zeit geringe Mengen Krystalle absetzen, die bei 77° bis 78° schmelzen und wahrscheinlich C_7H_7ClS sind. Chlorbenzol aus Bittermandelöl lieferte diese Krystalle nicht.

Schwefelbenzen, C_7H_6S oder $C_{14}H_{12}S_2$ (Laurent, Ann. 38, 320. Rochleder, Ann. 37, 346). — Durch die weingeistige Lösung des Hydrobenzamids wird Schwefelwasserstoff geleitet, worauf sich Schwefelbenzen abscheidet. — Bittermandelöl wird in dem acht- bis zehnfachen Volumen Weingeist gelöst und zur kalten oder zum Kochen erhitzten Lösung 1 Vol. Schwefelammonium gefügt. — Weisses, aus mikroskopischen Körnern bestehendes Pulver, das geruchlos ist, aber den Fingern einen lange haftenden Zwiebel-

geruch ertheilt, sich nicht in Weingeist und Wasser löst, mit Aether eine durchsichtige Flüssigkeit liefert, die sich wenig in überschüssigem Aether löst und durch Weingeist wieder in ein mehlartiges Pulver verwandelt wird. Das Schwefelbenzen erweicht zwischen 90° bis 95°, erstarrt nach dem vorsichtigen Erhitzen bis zum Schmelzen wieder zu einer durchsichtigen, nicht krystallinischen Masse, entwickelt bei anhaltendem Schmelzen Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff und in höherer Temperatur Stilben und Thionessal:

$$6\,C_7H_6S = \underset{\text{Stilben.}}{C_{14}H_{12}} + \underset{\text{Thionessal.}}{C_{27}H_{18}S} + 3\,H_2S + CS_2.$$

Beim Erwärmen mit Salpetersäure wird es mit Heftigkeit in Schwefelsäure, Bittermandelöl und Benzoesäure verwandelt, löst sich in erwärmter concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe, liefert mit Brom Bromwasserstoff und eine ölige Masse, schmilzt mit Jod zu einer braunen in Weingeist löslichen Masse zusammen und wird durch weingeistiges Kali langsam zersetzt, so dass Wasser ein Oel aus der Lösung fällt und Säuren Schwefelwasserstoff entwickeln.

Benzoloxyjodür, $\left.\begin{matrix} C_7\overset{''}{H}_6 \\ C_7\overset{''}{H}_6 \\ C_7\overset{''}{H}_6 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} J_2 \\ J_2 \\ O \end{matrix}$ (Geuther und Cartmell, Ann. 112, 20). — Jodwasserstoffgas wird von reinem Bittermandelöl unter Wärmeentwickelung absorbirt und obige Verbindung und wässrige Jodwasserstoffsäure gebildet. Man wäscht mit Wasser, schüttelt mit saurem schwefligsaurem Natrium und wäscht wieder mit kaltem Wasser, worauf das Oel zu einer Krystallmasse erstarrt, die man über Schwefelsäure unter 20° trocknet.

Rhombische Tafeln oder lange Nadeln, die bei 28° schmelzen, bei 25° (häufig erst in noch niedrigerer Temperatur) wieder erstarren, täuschend nach Käse riechen, bei gewöhnlicher Temperatur schwach, in erhöhter in hohem Grade Auge und Nase reizen und etwas über 100° sich zersetzen.

Das Benzoloxyjodür ist schwerer als Wasser, unlöslich darin und lässt sich mit Wasserdämpfen unverändert destilliren; in Weingeist und Aether ist es leicht löslich, wässrige Alkalien sind ohne Einwirkung, weingeistiges Kali zerlegt es in Jodkalium und ein Oel, das kein Bittermandelöl ist; eine Lösung von salpetersaurem Silber giebt beim Kochen Jodsilber und den Geruch nach Bittermandelöl; concentrirte Salzsäure färbt es allmälig braun, concentrirte Schwefelsäure löst es unter Jodabscheidung, und mit Kalihydrat erhitzt wird es schwierig zersetzt.

Salzsäuregas wird nicht sehr bedeutend von Bittermandelöl absorbirt und bildet damit keine Verbindung.

§. 443. Benzolschweflige Säure, $\left.\begin{matrix} \overset{''}{SO} \\ (\overset{,}{C_7H_5})H \end{matrix}\right\} O_2$. — Bittermandelöl (4 Th.) absorbirt reichlich trockne schweflige Säure (3 Th.),

geht damit aber keine Verbindung ein, auch nicht beim Erhitzen auf 200⁰ im zugeschmolzenen Rohr (Geuther und Cartmell, Ann. 112, 24). Die Salze der benzolschwefligen Säuren bilden sich beim Vermischen des Bittermandelöls mit sauren schwefligsauren Alkalien (Bertagnini, Ann. 85, 183).

Benzolschwefligsaures Ammonium, $\left.\begin{matrix} SO \\ (C_7H_5)(NH_4) \end{matrix}\right\} O_2$. — In einer Lösung des sauren schwefligsauren Ammoniums löst sich das Bittermandelöl unter Wärmeentwickelung, ohne dass sich etwas Festes abscheidet; diese Lösung besitzt die Eigenschaft, bei einer gewissen Concentration noch Bittermandelöl in grosser Menge lösen zu können (Bertagnini). Eine weingeistige Lösung des sauren schwefligsauren Ammoniums giebt mit Bittermandelöl die Verbindung in Krystallen (Gössmann, Ann. 93, 329). — Aus der Lösung des Hydrobenzamids in absolutem Weingeist scheidet eine Lösung der schwefligen Säure in demselben Lösungsmittel das Salz in mikroskopischen Nadeln ab. Sie lösen sich nicht in Aether, schwierig in Alkohol, leicht in Wasser und scheiden sich beim Verdunsten der wässrigen Lösung in durchsichtigen Krystallen — $[C_7H_5(NH_4)SO_3] + 3H_2O$ — aus; beim Erhitzen in der Retorte sublimiren sie zwischen 110⁰ und 120⁰ und bei 200⁰ bleibt ein Rückstand, der grösstentheils aus Lophin besteht (Otto, Ann. 112, 305). Bei der Destillation mit Kalkhydrat treten Amarin und Lophin auf (Gössmann).

Benzolschwefligsaures Kalium krystallisirt aus heissem verdünntem Weingeist in Blättchen, die leicht in Wasser, wenig in einer Lösung von saurem schwefligsaurem Kalium löslich sind (Bertagnini).

Benzolschwefligsaures Natrium, $2[C_7H_5NaSO_3] + 3H_2O$. — Weisse glänzende Prismen, in kaltem Weingeist nicht, in warmem Wasser leicht löslich und daraus nach einigen Tagen in grossen Krystallen — $C_7H_5NaSO_3 + 2H_2O$ — herauskrystallisirend (Bertagnini).

Benzolschwefligsaures Barium, $C_7H_5BaSO_3 + 2H_2O$. — Aus einer Mischung der Lösungen des Natrium- oder Ammoniumsalzes und Chlorbariums setzt sich diese Verbindung beim Verdunsten über Schwefelsäure in durchsichtigen Tafeln oder Nadeln ab (Otto).

§. 444. Nitrobittermandelöl, $C_7H_5(NO_2)O$ (Bertagnini, Ann. 79, 259). — In kalt gehaltene rauchende Salpetersäure tropft man Bittermandelöl in kleinen Portionen, oder wendet besser auf 1 Vol. Bittermandelöl 15 bis 20 Vol. einer Mischung von 2 Th. concentrirter Schwefelsäure und 1 Th. Salpetersäure (von 1,32 spec. Gew.) an. Nach etwa einer Stunde vermischt man mit dem drei- bis vierfachen Volumen Wasser, wäscht das sich ölig abscheidende Substitutionsproduct nach dem Erstarren (welches in der Regel nach zwei bis drei Tagen eintritt) mit kaltem Wasser, presst es zwischen Ziegelsteinen, um eine ölige, nach Knoblauch riechende Substanz zu entfernen, und krystallisirt aus wenig siedendem Alkohol, oder aus einer grossen Menge siedendem Wasser um. — Weisse glänzende Krystallnadeln, die sich ziemlich leicht in siedendem, wenig in kaltem Wasser, reichlich in Alkohol und ziemlich in Aether lösen, bei gewöhnlicher Temperatur nicht riechen, beim Erwärmen Dämpfe ausstossen, die erst angenehm riechen, in grösserer Menge eingeathmet stechend und reizend wirken. Wird in das geschmolzene Nitrobittermandelöl ein Thermometer getaucht, so bleibt es bei 46⁰, bei welcher Temperatur es krystallinisch erstarrt, stationär, steigt aber auf 49⁰, wenn man durch Bewegung das Erstarren beschleunigt; beim Erwärmen in einem Gasstrome kann das Nitrobittermandelöl unzersetzt verflüchtigt werden.

Gegen die meisten Reagentien verhält sich das Nitrobittermandelöl wie das Bittermandelöl: Oxydirende Substanzen — erwärmte Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure, Chromsäure — verwandeln es in Nitrobenzoesäure; an der Luft oxydirt es sich nicht, auch nicht beim Erwärmen; Chlor bildet im Sonnenlicht Nitrobenzoylchlorür; Brom wirkt erst in erhöhter Temperatur und wie es scheint dem Chlor ähnlich; wässrige Kalilauge scheidet in der Wärme, weingeistige schon in der Kälte nitrobenzoesaures Kalium ab, während gleichzeitig ein braunes Harz (Nitrobenzylalkohol?) entsteht; wässriges und weingeistiges Ammoniak erzeugen Trinitrohydrobenzamid, ebenso Ammoniakgas beim Erwärmen; mit Harnstoff erwärmt, entsteht unter Wasserbildung eine undurchsichtige Masse, die sich wenig in Weingeist löst und von salzsäurehaltigem Weingeist beim Erwärmen wieder in Harnstoff und Nitrobittermandelöl zersetzt wird; concentrirte Blausäure löst das Nitrobittermandelöl augenblicklich, bei sofortigem Abdampfen beibt es mit seinen früheren Eigenschaften zurück, nach mehrstündigem Stehen bleibt aber beim Verdunsten eine zähe, in heissem Wasser lösliche Flüssigkeit; Cyankalium verwandelt das Nitrobittermandelöl augenblicklich; Schwefelwasserstoff fällt aus der alkoholischen Lösung Schwefelnitrobenzen, aus der erwärmten und mit Ammoniak versetzten alkoholischen Lösung eine gelbliche, halbflüssige Masse, die viel Schwefel einschliesst.

Nitrobenzolschwefligsaures Ammonium, $2\left(\left.\begin{matrix} SO'' \\ [C_7H_4(NO_2)]NH_4 \end{matrix}\right\} O_2\right)$ $+ 3H_2O$. — Es entsteht beim Auflösen des Nitrobittermandelöls in saurem schwefligsaurem Ammonium und bildet kleine durchsichtige Prismen, die sich leicht in Wasser und siedendem Weingeist lösen. — Das Nitrobittermandelöl wird beim Erwärmen mit dem sauren schwefligsauren Ammonium zersetzt (Bertagnini, Ann. 85, 189).

Nitrobenzolschwefligsaures Natrium,

$$2\left(\left.\begin{matrix} SO'' \\ [C_7H_4(NO_2)]Na \end{matrix}\right\} O_2\right) + 11\,H_2O.$$

Kleine farblose Krystalle, die leicht in siedendem, weniger in kaltem Wasser löslich sind; bei 70° bis 75° entweichen $10H_2O$, das letzte Atom erst über 90° unter Zersetzung der Verbindung (Bertagnini).

Schwefelnitrobenzen, $C_7H_5(NO_2)S$ oder $C_{14}H_{10}(NO_2)_2S_2$. — Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die weingeistige Lösung des Nitrobittermandelöls scheidet sich diese Verbindung bald als weisses, mehlartiges Pulver ab, welches keinen Geruch besitzt, den Fingern aber einen lange haftenden widrigen Geruch mittheilt, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich ist, in siedendem Wasser schmilzt, in concentrirter Schwefelsäure sich in gelinder Wärme löst, von alkoholischer Kalilauge schon in der Kälte gelöst und von Wasser aus dieser Lösung in braunen Flocken gefällt wird. Gewöhnliche Salpetersäure verwandelt es in der Wärme, rauchende schon in der Kälte mit grosser Heftigkeit in Schwefelsäure und Nitrobittermandelöl. Gasförmiges, wässriges und weingeistiges Ammoniak scheiden den Schwefel als Schwefelwasserstoff aus und wahrscheinlich entsteht Trinitrohydrobenzamid (Bertagnini, Ann. 79, 269).

§. 445. Benzimid, $C_{23}H_{18}N_2O_2$ (vielleicht $C_{21}H_{18}O_2[CN]_2$) (Laurent 1836, Ann. 17, 88. Zinin, Ann. 34, 188. Gregory, Ann. 54, 372). — Es findet sich im rohen Bittermandelöl, das man destillirt und den harzigen Rückstand dann in kochendem Weingeist löst, woraus beim Erkalten das Benzimid krystallisirt. — Oder man vermischt reines Bittermandelöl mit ¼ Vol. fast wasserfreier Blausäure und 1 Vol. concentrirter weingeistiger Kalilösung und 6 Vol. Weingeist, schüttelt und erwärmt gelinde, kocht den nach einiger Zeit entstehenden flockigen Niederschlag zur Entfernung des Benzols mit Wasser aus und reinigt das Ungelöste durch Umkrystallisiren aus Weingeist. Die Bildung geschieht nach der Gleichung:

$$3\,C_7H_6O + 2\,CNH = C_{23}H_{18}N_2O_2 + H_2O.$$

Das Benzimid besteht aus leichten Flocken, die unter dem Mikroskop Nadeln und Blättchen erkennen lassen, löst sich nicht in Wasser, wenig in kochendem Weingeist und Aether, besser in Holzgeist, schmilzt beim Erhitzen und erstarrt wieder bei 167° zu einer strahligen Masse und zersetzt sich in höherer Temperatur. Von Salpetersäure wird es unter Zersetzung gelöst, mit kochender Salzsäure bilden sich Bittermandelöl, Salmiak und wahrscheinlich Ameisensäure, concentrirte Schwefelsäure löst es mit smaragdgrüner Farbe und beim Erhitzen mit Kalihydrat und etwas Weingeist bilden sich Ammoniak und benzoesaures Kalium.

§. 446. Mandelsäure, Benzolameisensäure, $\left.\begin{matrix} H \\ C_7\overset{''}{H_6} \\ \overset{''}{CO} \\ H \end{matrix}\right\}\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}$

(Winckler, Ann. 18, 310. Liebig, Ann. 18, 319. Wöhler, Ann. 66, 238). — Die Mandelsäure besitzt eine ähnliche Constitution wie die Milchsäure. — Das blausäurehaltige Bittermandelwasser liefert nach Zusatz von Salzsäure beim Verdunsten im Wasserbade, ehe noch alles Wasser verflüchtigt ist, ein gelbliches, fast geruchloses Oel, von 1,124 spec. Gew., das bei 170° siedet und in Blausäure und Bittermandelöl zerfällt und auch von Kali sogleich in Cyankalium und Bittermandelöl zerlegt wird. — Dampft man aber mit Salzsäure ein, so bilden sich Salmiak und Mandelsäure:

$$\underset{\text{Bittermandelöl.}}{C_7H_6O} + CHN + 2\,H_2O = \underset{\text{Mandelsäure.}}{C_8H_8O_3} + NH_3.$$

Dieselbe Säure entsteht bei Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf rohes Bittermandelöl (Laurent) und beim Erwärmen des Amygdalins mit rauchender Salzsäure. — Das bei Destillation von Mandelkleie (5 Pfund) mit Wasser (90 Pfund) gewonnene Bittermandelwasser (10 Pfund) wird nochmals destillirt und das zuerst Uebergehende (5 Pfund) mit Salzsäure (4 Unzen von 1,12 spec. Gew.) im Wasserbade zur Trockne verdampft, bis alle Salzsäure verflüchtigt ist; der Rückstand tritt an Aether Mandelsäure ab, die beim Verdunsten gelb und krystallinisch zurückbleibt und durch Lösen in Wasser und Verdunsten der Lösung rein erhalten wird. — Schuppig krystallinische Masse oder Nadeln und Tafeln, die schwach nach Mandeln riechen, sich leicht in Wasser, Weingeist und Aether lösen und sehr leicht unter Verlust von Wasser zu einem gelben Oel schmelzen, das beim Erkalten

zum durchscheinenden Gummi erstarrt. Sie verbreitet beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt einen angenehmen Geruch, liefert in einer Retorte erhitzt Bittermandelöl und lässt eine dunkelbraune, harzige, wenig in Wasser, leicht in Alkalien und Weingeist lösliche Masse. Beim Kochen mit Salpetersäure entsteht Benzoesäure, mit Braunstein und Wasser Kohlensäure und Bittermandelöl und beim Einleiten von Chlor in die alkalische Lösung Kohlensäure und Benzoesäure; mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt entwickelt sie Kohlenoxyd. — Mandelsaures Barium krystallisirt leicht in kleinen harten Nadeln. — Mandelsaures Blei ist ein weisser krystallinischer Niederschlag, der beim vorsichtigen Erhitzen ein Oel liefert, das Bittermandelöl zu sein scheint. — Mandelsaures Kupfer, $C_8H_7CuO_3$. Blauer, pulveriger Niederschlag. — Mandelsaures Silber, $C_8H_7AgO_3$. Schwerer krystallinischer Niederschlag, aus heisser wässriger Lösung in gelblichen Krystallen anschiessend.

Stilbinige Säure (benzoesaures Bittermandelöl), $\left.\begin{array}{r} C_7\overset{''}{H}_6 \\ C\overset{''}{O} \\ C_7\overset{''}{H}_6 \end{array}\right\} \begin{array}{l} O \\ \\ O \end{array}$ (?). — Sie wurde 1830 von Robiquet und Boutron-Charlard entdeckt, von Liebig und Winckler (Ann. 18, 324), Liebig und Pelouze (Ann. 19, 289) und Laurent (Journ. f. prakt. Chem. 12, 416; 27, 310; 35, 429) näher untersucht. Sie bildet sich aus blausäurehaltigem Bittermandelöl bei Behandlung mit feuchtem Chlor, rauchender Schwefelsäure oder Chlorschwefel:

$$2\,C_7H_6O + CNH + H_2O = C_{15}H_{12}O_3 + NH_3.$$

Das rohe Bittermandelöl verschluckt feuchtes Chlorgas unter starker Wärmeentwickelung und scheidet beim Erkalten kleine Krystalle ab, die mit Aether gewaschen werden. — Blendend weisse Säulen, ohne Geruch, unlöslich in Wasser und kaltem Weingeist, leicht löslich in heissem Weingeist und Aether. Sie schmelzen bei ungefähr 160° ohne zu verdampfen, liefern bei der Destillation ein Oel, das sich in Aether unter Zurücklassung von Blättchen löst; werden von kochender Salpetersäure schwierig zersetzt; entwickeln mit concentrirter Schwefelsäure Kohlenoxyd und Wasser scheidet aus der Lösung ein braunes, nach bitteren Mandeln riechendes Oel; geben mit weingeistigem Kali gekocht benzoesaures Kalium; werden von weingeistigem Ammoniak nicht verändert und von Chlorgas im geschmolzenen Zustande in Salzsäure und ein Oel zersetzt, das sich in kochendem Wasser theilweise löst und daraus beim Erkalten in kleinen chlorfreien Säulen anschiesst. — Mit sehr concentrirter Kalilauge bildet die stilbinige Säure eine ölige, an der Luft zur fasrigen Masse gestehende Verbindung, die nach dem Trocknen bei 100° $C_{15}H_{11}KO_3$ zusammengesetzt zu sein scheint.

Stilbesinsäure, $\left.\begin{array}{r} C_7\overset{''}{H}_6 \\ C\overset{''}{O} \end{array}\right\} O$ (?) (Laurent, Journ. f. prakt. Chem. 35, 430). — Sie bildet sich wie die vorige Verbindung bei Einwirkung des feuchten Chlorgases auf blausäurehaltiges Bittermandelöl:

$$C_7H_6O + CNH + H_2O = C_8H_6O_2 + NH_3.$$

Zugleich entstehen Benzoesäure, Benzoylchlorür und eine in feinen Nadeln krystallisirende Verbindung. Man lässt das Benzoylchlorür auf einem mit Glaspulver verstopften Trichter abtropfen, wäscht den Rückstand mit kaltem Aetherweingeist und krystallisirt um aus heissem Aetherweingeist. — Die Stilbesinsäure krystallisirt in Säulen, schmilzt bei 145°, liefert bei der Destillation ein Oel, aus dem sich beim Erkalten Krystalle abscheiden, löst sich in Weingeist und Aether sehr wenig in der Kälte, mehr in der Siedhitze, leicht in Kali und Ammoniak, daraus durch Wasser wieder gefällt werdend, entwickelt beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure Kohlenoxyd und die Lösung setzt auf Zusatz von Wasser Benzoesäure ab. Die kochende Lösung der Stilbesinsäure in weingeistigem Ammoniak giebt mit salpetersaurem Silber glänzende Schuppen.

§. 447. **Hydrobenzamid, Tribenzolamin**, $\left.\begin{matrix} C_7''H_6 \\ C_7''H_6 \\ C_7''H_6 \end{matrix}\right\} N_2$. — Es wurde 1836 von Laurent (Journ. f. prakt. Chem. 9, 437) entdeckt. — Gereinigtes (blausäurefreies) Bittermandelöl lässt man mit dem dreifachen Volum wässrigem Ammoniak übergossen und unter häufigem Schütteln so lange stehen, bis es vollständig in eine Krystallmasse verwandelt ist, wäscht diese mit etwas kaltem Wasser, trocknet über Schwefelsäure und reinigt durch Umkrystallisiren aus heissem, vollkommen wasserfreiem Aether. — Lässt man Bittermandelöl in dem gleichen Volum Aether gelöst und mit concentrirtem wässrigem Ammoniak in Berührung ruhig stehen, so bilden sich langsam grosse, gut ausgebildete Krystalle des Hydrobenzamids (Ekman, Ann. 112, 175). — Chlorbenzol bildet bei Monate dauernder Berührung mit Ammoniak (Engelhardt, Ann. 110, 77) und Essigsäure-Benzoläther beim Erhitzen auf 100° mit Ammoniak (Wicke, Ann. 102, 368) Hydrobenzamid.

Farblose Rhombenoktaeder, ohne Geruch und Geschmack, bei 110° schmelzend und erst nach längerer Zeit wieder erstarrend, bei drei- bis vierstündigem Erhitzen auf 120° bis 130° in Amarin übergehend und bei der Destillation Lophin, ein stark riechendes Oel und einen geringen, kohligen Rückstand gebend. Das Hydrobenzamid löst sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und kochendem Aether; beim Kochen mit Wasser oder Weingeist zerlegt es sich in Ammoniak und Bittermandelöl. Dieselbe Zerlegung bewirken Säuren sogleich, Kalilauge entwickelt dagegen selbst beim Kochen kein Ammoniak, sondern verwandelt es allmälig in das isomerische Amarin. — Beim Schmelzen mit Kalihydrat färbt sich das Hydrobenzamid immer dunkler, entwickelt Ammoniak, Wasserstoff und Kohlenwasserstoff und hinterlässt einen Rückstand, der ausser kohlensaurem Kalium und Cyankalium Benzostilbin, Benzolon und etwas gelbes Oel enthält. — Die weingeistige Lösung des Hydrobenzamids liefert bei Behandlung mit Schwefelwasserstoff Schwefelbenzen. Das Hydrobenzamid ist nicht giftig.

Trocknes Salzsäuregas wird unter Wärmeentwickelung vom Hydrobenzamid absorbirt und verwandelt sich in eine zähe Masse, die mit Wasser sogleich in Salmiak und Bittermandelöl zerfällt. Das Hydrobenzamid scheint 2 Mol. Salzsäure zu binden, die Verbindung $C_{21}H_{18}N_2, 2HCl$, welche sich dann bildet, wird beim Ueberleiten

eines Stroms trockner Luft oder Kohlensäure in der Art zersetzt, dass eine nicht flüchtige Atomgruppe, welche $2HCl$ und beide Atome N enthält, zurückbleibt, während sich eine stickstofffreie Atomgruppe verflüchtigt. — Wasserfreier Aether verändert die zähe Verbindung des Hydrobenzamids mit Salzsäure nicht. — Absoluter Alkohol zerlegt die Verbindung in Salmiak und Aethylbenzoläther:

$$(C_7H_6)_3N_2, 2HCl + 6\,C_2H_6O = 2NH_4Cl + \left.\begin{matrix}3\,C_7H_6\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}O_2$$

Salzsaures Tribenzolamin. Aethylbenzoläther.

(Ekman, Ann. 112, 173. Liecke, Ann. 112, 303).

Wird Hydrobenzamid in einer tubulirten Retorte mit trocknem Salzsäuregas gesättigt und dann während fortdauerndem Einleiten des Gases im Oelbade zuletzt auf 230° erhitzt, so geht ein Oel über, welches ein Gemenge von Benzonitril und Benzylchlorür ist, und in der Retorte bleibt eine harzige Masse, die sich nur zum Theil leicht in heissem absolutem Weingeist löst. — Das darin sehr schwer Lösliche besteht nach dem Umkrystallisiren aus heissem Aether und Weingeist aus dünnen kleinen Blättchen, die bei 205° schmelzen und sich mit einer Mischung von Chloroform und Weingeist in zwei isomere Verbindungen, $C_{21}H_{16}N_2$, zerlegen lassen, von welchen die eine bei 230° schmilzt und sich mit Säuren nicht vereinigt, die andere bei 170° schmilzt und mit Säuren Salze bildet (Ekman, Ann. 112, 159. Kühne, Inauguraldiss. Greifswald 1861). — Das in Weingeist leicht Lösliche besteht aus salzsaurem Amarin, salzsaurem Lophin, der salzsauren Verbindung zweier Basen $C_{21}H_{20}N_2$ und einer Base $C_{14}H_{12}N_2$ und endlich aus geringen Mengen gefärbter harziger Producte (Ekman, Kühne l. c.).

Hydrobenzamid absorbirt unter starker Wärmeentwickelung 2 At. Chlor. Die gelbe, zähflüssige Verbindung, $C_{21}H_{18}N_2Cl_2$, zerlegt sich mit Wasser nach der Gleichung:

$$C_{21}H_{18}N_2Cl_2 + 2H_2O = 2\,C_7H_6O + C_7H_5N + NH_4Cl + HCl;$$

Chlorverbindung des Hydrobenzamids. Bittermandelöl. Benzonitril.

mit wasserfreiem Aether wird ein Drittel des Chlors als Salmiak ausgeschieden, während sich in dem Aether ein Oel löst, das ein Gemenge von Benzonitril und einer bei etwa 180° siedenden Flüssigkeit, wahrscheinlich $C_{21}H_{17}ClN_2$ zusammengesetzt, zu sein scheint; dieses Oel zersetzt sich mit Wasser in Bittermandelöl, Benzonitril und Salmiak:

$$C_{21}H_{17}ClN_2 + 2H_2O = 2\,C_7H_6O + C_7H_5N + NH_4Cl.$$

Beim Erhitzen des Chlorhydrobenzamids zeigt sich bei 100° starke Salzsäurentwickelung, zwischen 180° bis 220° geht ein farbloses Liquidum über und in der Retorte bleibt ein beim Erkalten erstarrender Rückstand. — Das Destillat, gechlortes Hydrobenzamid (?), $C_{21}H_{17}ClN_2$, ist farblos, stark lichtbrechend, siedet bei 186°, riecht nach Benzonitril und zugleich erstickend nach Chlor, reizt die Haut

und Augen heftig, löst sich leicht in Weingeist und Aether, nicht in Wasser, wird aber von Wasser langsam zersetzt. — Von concentrirter Salpetersäure wird es in eine Nitroverbindung, $C_{21}H_{16}Cl(NO_2)N_2$, verwandelt; diese ist ein schweres, gelbes, Haut und Augen heftig angreifendes Oel, das sich nicht unzersetzt destilliren lässt, in Weingeist und Aether leicht, in Wasser nicht löslich ist; von Schwefelammonium wird es zersetzt nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Nitroverbindung.}}{C_{21}H_{16}Cl(NO_2)N_2} + 3H_2S = \underset{\text{Sulfobenzamid.}}{C_7H_7NS} + 2\underset{\text{Benzonitril.}}{C_7H_5N} + 2H_2O + HCl + 2S.$$

Das gechlorte Hydrobenzamid wird von einer Mischung von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure sehr heftig angegriffen und nach 24 Stunden fällt Wasser ein Oel, welches sich bald grösstentheils in Krystalle von Nitrobenzonitril, $C_7H_4(NO_2)N$, verwandelt.

Der beim Erhitzen des Chlorhydrobenzamids auf 220° bleibende Rückstand tritt zuerst an kochendes Wasser eine salzsaure Base, $C_{28}H_{23}ClN_2, HCl$, dann an siedenden Aether eine Verbindung $C_{28}H_{21}N_3$ und endlich an siedenden Weingeist wieder eine salzsaure Base, $C_{23}H_{23}N_3, HCl$, ab (Müller, Ann. 111, 144).

Die Lösung des Hydrobenzamids in absolutem Weingeist setzt beim Vermischen mit schwefliger Säure, die ebenfalls in absolutem Weingeist gelöst ist, einen Niederschlag von schwefligsaurem Bittermandelöl-Ammonium ab und in dem Weingeist bleibt Aethyl-Benzoläther gelöst; an dieser Zersetzung nehmen die Elemente des Wassers Theil, welches sehr schwierig vollkommen auszuschliessen ist:

$$C_{21}H_{18}N_2 + 2SO_2 + 2C_2H_6O + 2H_2O = 2\underset{\substack{\text{Schwefligsaures}\\\text{Bittermandelöl-}\\\text{Ammonium.}}}{C_7H_9NSO_3} + \underset{\substack{\text{Aethyl-}\\\text{Benzol-}\\\text{äther.}}}{\left.\begin{matrix}C_7H_6\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}O_2}$$

(Otto, Ann. 112, 305).

Das Hydrobenzamid (1 Mol.) verdickt sich bei mehrstündigem Erhitzen auf 80° bis 100° mit Jodäthyl (2 Mol.) und die nach Verjagung des Jodäthyls in Weingeist gelöste Masse scheidet auf Zusatz von wenig Wasser, namentlich Verunreinigungen, das Filtrat auf Zusatz von mehr Wasser Aethyl-Hydrobenzamidjodür, $(C_7H_6)_3(C_2H_5)_2N_2J_2$, als rothbraunes, dickes Oel ab. Durch Lösen in heissem Weingeist, Behandlung mit Thierkohle und Verdunsten des Filtrats im Wasserbade erhält man das Jodür als zähes, durchsichtiges Harz, welches sich leicht in Alkohol, wenig in siedendem Wasser, nicht in Aether löst und sich über 150° zersetzt. Das Aethylhydrobenzamidoxyd, $(C_7H_6)_3(C_2H_5)_2N_2O$, wird aus dem Jodür durch Behandlung der alkoholischen Lösung mit Kali oder besser mit Silberoxyd oder Bleioxydhydrat gewonnen; die vom Jodmetall filtrirte Flüssigkeit wird mit Thierkohle entfärbt und im Wasserbade verdunstet. Es bleibt das Oxyd als weicher, zäher Rückstand, der sich kaum in Wasser, leicht in Weingeist, weniger in Aether löst; beim Erhitzen im

Glasrohr schmilzt, in's Sieden geräth und ein stark alkalisch reagirendes öliges Destillat giebt. — Das schwefelsaure Salz, $S(C_{25}H_{28}N_2)O_4$, und salpetersaure Salz sind harzig (Borodine, Ann. 110, 78).

Benzolon und Benzostilbin (Rochleder, Ann. 41, 93). Ein inniges Gemenge von Hydrobenzamid und Kalihydrat wird bis zum Schwarzbraunwerden der Masse erhitzt, zerrieben, mit Wasser und dann mit Weingeist gewaschen, welcher das Benzostilbin löst, das Benzolon ungelöst lässt. — Das ungelöste Benzolon wird in erwärmter concentrirter Schwefelsäure gelöst und allmälig sehr verdünnter Weingeist zugemischt, worauf sich kleine, bei 248° schmelzende und in starker Hitze fast unzersetzt sublimirende Krystalle des Benzolons abscheiden; die Zusammensetzung soll $C_{11}H_8O$ sein. — Die weingeistige Lösung des Benzostilbins wird verdunstet und der Rückstand durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt. Kleine, wenig in Weingeist lösliche Krystalle, die bei 244° schmelzen und in höherer Temperatur zum Theil zersetzt werden, zum Theil sublimiren; die Zusammensetzung soll $C_{31}H_{22}O_2$ sein.

Trinitrohydrobenzamid, $\left.\begin{matrix} C_7H_5(NO_2) \\ C_7H_5(NO_2) \\ C_7H_5(NO_2) \end{matrix}\right\} N_2$ (Bertagnini, Ann. 79, 272). — Das Nitrobittermandelöl verwandelt sich in Berührung mit wässrigem oder weingeistigem Ammoniak oder beim Schmelzen in einem Ammoniakgasstrome in diese Verbindung, die mit kaltem und warmem Weingeist gewaschen ein weisses, leichtes Pulver bildet, aus der Lösung in siedendem Alkohol sich krystallinisch abscheidet. Es ist unlöslich in Wasser, Aether und Terpentinöl, wenig löslich in siedendem Alkohol, zersetzt sich bei anhaltendem Kochen mit wässrigem Weingeist und nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure sogleich in Trinitrobittermandelöl und Ammoniak. Von Chromsäure wird es unter Wärmeentwickelung in Nitrobenzoesäure übergeführt. Beim Erwärmen und beim Kochen mit verdünnter Kalilauge setzt es sich in Trinitroamarin um.

Benzoylanilid, $\left.\begin{matrix} C_7''H_6 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} N$ (Laurent und Gerhardt, Ann. 76, 304). — Beim Erwärmen gleicher Theile Bittermandelöl und Anilin tritt Wasser aus und die beim Erkalten erstarrende Masse liefert nach dem Abpressen aus der Lösung in heissem Weingeist diese Verbindung. — Schöne, glänzende Blättchen, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist und Aether, leicht schmelzbar und unzersetzt destillirbar. Sie werden in Berührung mit Salzsäure und Essigsäure flüssig, von concentrirter Salzsäure und Kalilauge auch in der Wärme nicht zersetzt, dagegen von warmer concentrirter Schwefelsäure in Bittermandelöl und Anilin zerlegt.

Bei mehrstündigem Erhitzen mit Jodäthyl auf 100°, raschem Waschen des Products mit wenig Weingeist, Lösen in heissem Weingeist und Behandeln der Lösung mit Thierkohle erhält man nach Verdunsten des Filtrats eine harzige, brüchige Masse, die $\left.\begin{matrix} C_7''H_6 \\ C_6H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} NJ$ zusammengesetzt ist. Sie ist unlöslich in Wasser, kaum löslich in Aether, leicht löslich in starkem Weingeist, schmilzt beim Erhitzen und siedet unter Verflüchtigung von Jod und wird in weingeistiger Lösung von Bleioxyd, Silberoxyd oder Kali in ein Jodmetall und eine harzige, jodfreie Substanz, vielleicht $C_{15}H_{17}NO$, zerlegt. Letztere ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, weniger löslich in Weingeist, reagirt schwach alkalisch, schmilzt beim Erhitzen und siedet unter Entwickelung eines stark alkalisch reagirenden,

öligen Liquidums. Mit salpetersaurem oder essigsaurem Silber können aus dem Jodür das salpetersaure oder essigsaure Salz dargestellt werden, die beide harzig und nicht krystallinisch sind (Borodine, Ann. 111, 254).

Benzoylureid, $C_{25}H_{28}N_8O_4$ (Laurent und Gerhardt, Ann. 76, 305). — Gepulverter Harnstoff und Bittermandelöl werden bis etwa 100° erhitzt und die fest gewordene Masse wird mit Aether und Wasser vom überschüssigen Bittermandelöl und Harnstoff befreit:

$$3\,C_7H_6O + 4\,CH_4N_2O = C_{25}H_{28}N_8O_4 + 3\,H_2O.$$

Weisses, amorphes Pulver, das sich in Weingeist löst und daraus beim Verdunsten wieder in amorphen Krusten absetzt, beim Erhitzen Ammoniak und Bittermandelöl entwickelt und einen gelben Rückstand lässt, von kochenden Säuren mit Leichtigkeit in Bittermandelöl und Harnstoff zerlegt wird und bei längerem Kochen mit Kali ein Ammoniak und Bittermandelöl enthaltendes Destillat liefert, während benzoesaures Salz zurückbleibt.

§. 448. Dibenzolimid, $C_{14}H_{13}NO$ $\left[\begin{matrix} \left.\begin{matrix} C_7''H_6 \\ C_7''H_6 \end{matrix}\right\} N \\ \left.H\right\} O \end{matrix}\ ?\right]$ (Robson, Ann. 81, 122). — Es wurde 1851 von Robson erhalten, als er Ammoniakgas durch eine weingeistige Lösung des blausäurehaltigen Bittermandelöls leitete. — Nach mehreren Stunden setzte sich Benzoylazotid in Körnern und ein harziger Niederschlag ab, von welchen sich nur der letztere bei Behandlung mit Weingeist löste. Der durch Verdunsten der weingeistigen Lösung erhaltene Rückstand färbte sich bei mehrstündigem Kochen mit Kali hellroth, wurde harzig und bröcklich, gab an heissen, verdünnten Weingeist wenig Amarin ab und liess beim Auskochen mit Weingeist ein gelbliches, aus glänzenden federartigen Krystallen bestehendes Pulver von Dibenzolimid zurück. — Das Dibenzolimid ist in Aether fast nicht, leichter in kochendem Holzgeist löslich, löst sich in Schwefelsäure mit rother Farbe und wird von Wasser wieder abgeschieden, erleidet bei mehrstündigem Kochen mit Salzsäure oder wässrigem Kali keine Aenderung, wird aber allmälig von kochendem weingeistigem Kali in Bittermandelöl und Ammoniak zerlegt. — Kochende Salpetersäure löst das Dibenzolimid und beim Erkalten krystallisirt es unverändert wieder heraus; nach mehrstündigem Kochen erscheinen beim Erkalten keine Krystalle wieder, Wasser fällt dann aber eine glänzend gelbe Substanz, die sich ohne Farbe und unverändert in concentrirter Schwefelsäure, mit hellrother Farbe in weingeistigem Kali oder Ammoniak und auch in heissem Weingeist löst und aus letzterem beim Erkalten sich nicht krystallinisch wieder abscheidet. Beim Erhitzen des Dibenzolimids mit Natronkalk entsteht ein schön gelber, krystallinischer, stickstofffreier Körper in geringer Menge.

Aus blausäurehaltigem Bittermandelöl und Ammoniak entstehen noch mehrere Verbindungen, für deren Darstellung noch keine sicheren Methoden angegeben sind und deren Formeln noch der Bestätigung bedürfen.

1. Benzoylazotid, $C_{15}H_{12}N_2$ (Laurent, 1837, Ann. de Chim. et de Phys. 66, 187. Laurent und Gerhardt, Compt. rend. 30, 404. Robson, Ann. 81, 127). — Mit dieser Verbindung ist das von Laurent (Ann. 38, 331) beschriebene Azobenzoilid identisch. — Blausäurehaltiges Bittermandelöl lässt man mit Ammoniak übergossen stehen und behandelt den Rückstand mit Aether,

der das Benzoylazotid ungelöst lässt; man reinigt durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist. — Sulfocyanbenzoyl giebt beim Erhitzen einen harzigen Rückstand, der beim Behandeln mit Weingeist Benzoylazotid in feinen Nadeln zurücklässt (Quadrat, Ann. 71, 18). — Weisses Krystallpulver, in der Wärme schmelzend und mehr oder weniger krystallinisch erstarrend, bei der Destillation ein Oel, Lophin und Amaron gebend, sich nicht in Wasser und Aether, wenig in Weingeist lösend. — Beim Kochen mit Salzsäure und Weingeist entwickelt sich Blausäure. — Das Amaron, $C_{16}H_{11}N$ (?) (Laurent, Journ. f. prakt. Chem. 35, 453), bleibt beim Behandeln des Destillats vom Benzoylazotid mit Aether und salzsäurehaltigem Weingeist ungelöst und krystallisirt aus kochendem Steinöl in kleinen, farblosen, bei 233° schmelzenden Nadeln.

2. Benzhydramid, $C_{22}H_{18}N_2O$ (?) (Laurent, 1837, Ann. de Chim. et de Phys. 66, 184. Laurent und Gerhardt, Compt. rend. 30, 404). — Das bei 100° mit trocknem Ammoniakgas gesättigte rohe Bittermandelöl wird in Aetherweingeist gelöst und der nach mehreren Tagen gebildete krystallinische Niederschlag mit kochendem Weingeist behandelt, der das Benzhydramid löst, Benzoylazotid ungelöst lässt. — Oder man kocht das aus wässrigem Ammoniak und rohem Bittermandelöl gebildete gelbe Harz mit Weingeist und scheidet aus der weingeistigen Lösung durch Krystallisation das Benzhydramid ab. — Farblose, mikroskopische Säulen, beim Erhitzen schmelzend und harzig erstarrend, wenig in kaltem Weingeist, leichter in heissem Weingeist und in Aether löslich. — Mit salzsäurehaltigem Weingeist entwickelt sich in der Wärme Blausäure. (Vielleicht ist das Benzhydramid nur verunreinigtes Benzoylazotid.)

3. Azobenzoid (Laurent, Ann. de Chim. et de Phys. 66, 190) und Azobenzoidin (Laurent, Ann. 38, 329) sind sicher nur mehr oder weniger verunreinigtes Benzoylazotid. Sie bilden sich aus blausäurehaltigem Bittermandelöl und Ammoniak, sind in Weingeist und Aether nicht oder sehr wenig löslich, erscheinen unter dem Mikroskop krystallinisch (Azobenzoidin) oder nicht krystallinisch (Azobenzoid) und haben bei der Analyse Zahlen geliefert, die den für Benzoylazotid gefundenen sehr nahe liegen. — Benzamyl ($C_{14}H_{11}NO$?) (Laurent, Journ. f. prakt. Chem. 35, 467). Weisses, in Weingeist, Aether und Steinöl selbst in der Siedhitze unlösliches, krystallinisches Pulver, welches bei 170° schmilzt, sich in weingeistigem Kali leicht (unter Zersetzung) löst und auch beim Kochen mit salzsäurehaltigem Weingeist zersetzt wird. Das Benzamyl bleibt ungelöst, wenn rohes Bittermandelöl in Aetherweingeist gelöst, mit Ammoniak gesättigt und der entstehende Bodensatz mit Aether ausgekocht wird.

4. Azobenzoyl, $C_{22}H_{16}N_2$ (Laurent, Ann. de Chim. et de Phys. 66, 185). — Das Product aus blausäurehaltigem Bittermandelöl und Ammoniak wird mit Weingeist ausgekocht, die weingeistige Lösung verdunstet, der Rückstand — Azobenzoyl und Benzoylazotid — wieder in Weingeist gelöst, wobei etwas Benzoylazotid ungelöst bleibt u. s. w. — Weisses, aus mikroskopischen Krystallen bestehendes Pulver, in 300 Th. kochendem Weingeist, leichter in Aether löslich; es schmilzt in der Wärme, erstarrt beim Erkalten gummiartig und entwickelt beim Kochen mit salzsäurehaltigem Weingeist Blausäure.

Aus rohem Bittermandelöl oder aus dem Theil des aus benzolschwefligsaurem Natrium abgeschiedenen Bittermandelöls, welcher über 180° siedet (und noch etwas Blausäure enthielt), bekamen Müller und Limpricht bei Behandlung mit wässrigem Ammoniak nach 8 bis 14 Tagen ein festes, gelbliches Harz, das sich theilweise in kaltem Aether löste. Das in Aether Unlösliche besteht aus Hydrobenzamid und anderen Stoffen, die ätherische Lösung setzt auf Zusatz von Weingeist Krystalle ab, die ebenfalls ein Gemenge mehrerer durch Umkrystallisiren nicht zu trennender Stoffe sind und worunter in vorherschender Menge Azobenzoyl oder ein ihm sehr nahe stehender Körper enthalten ist. Die Eigenschaften dieses Gemenges sind: Weisse, mikroskopische Krystalle, leicht löslich in Aether und kochendem Weingeist, schwer löslich in kaltem Weingeist und bei 70° schmelzend; aus ihrer weingeistigen Lösung entwickeln Säuren Blausäure, Silberlösung bringt erst nach Zusatz von Salpetersäure einen Niederschlag von Cyansilber hervor und trocknes Chlorwasserstoffgas wird absorbirt ohne dass sich Blausäure entwickelt. — Beim Vermischen der weingeistigen Lösung mit Salz-

säure scheiden sich (unter Blausäureentwickelung) weisse Nadeln, $C_{14}H_{16}N_2,2HCl$ (S. 861), ab und beim Vermischen des Filtrats mit Wasser und Ammoniak oder Kali fallen Amarin und ein nicht näher untersuchter ölartiger Körper (Ann. 111, 136).

§. 449. Amarin, $C_{21}H_{18}N_2$. — Diese Base wurde 1844 von Laurent (Journ. f. prakt. Chem. 36, 152) beim Einleiten von Ammoniak in eine weingeistige Lösung des Bittermandelöls erhalten. — Man erhitzt nach 24 bis 48 Stunden mit wenig Wasser zur Verjagung des Weingeistes, vermischt die noch heisse Lösung mit Salzsäure, giesst vom ausgeschiedenen Oel ab und neutralisirt die saure Flüssigkeit mit Ammoniak; das Amarin scheidet sich dann in weissen Nadeln aus. — Hydrobenzamid wird mehrere Stunden mit Kalilauge gekocht, der Harzkuchen in verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit Ammoniak das Amarin gefällt, welches noch aus heissem Weingeist umkrystallisirt wird (Fownes, Ann. 54, 363). — Hydrobenzamid erhitzt man 3 bis 4 Stunden auf 120° bis 130° (Bertagnini, Ann. 88, 127). — Amarin bildet sich auch bei der Destillation des schwefligsauren Bittermandelöl-Ammoniums mit Kalkhydrat (Gössmann, Ann. 93, 329) und beim Erhitzen des mit Salzsäuregas gesättigten Hydrobenzamids.

Glänzende, sechsseitige Säulen, die bei 100° schmelzen, sich in höherer Temperatur in Lophin und ein wohlriechendes Oel verwandeln, in Wasser nicht, in Weingeist und Aether leicht löslich sind und deren weingeistige Lösung stark alkalisch reagirt. — Von Brom scheint das Amarin in Bromamarin und bromwasserstoffsaures Amarin übergeführt zu werden; Chromsäure und Salpetersäure zersetzen es mit Heftigkeit unter Bildung von Benzoesäure. — Das Amarin wirkt giftig.

Salzsaures Amarin, $2(C_{21}H_{18}N_2,HCl) + H_2O$. Kleine, glänzende Nadeln, die schon im Vacuum das Krystallwasser verlieren, in höherer Temperatur unzersetzt destilliren, sich schwer in Wasser, leicht in Weingeist und Aether lösen. Mit Platinchlorid entsteht eine gelbe, unlösliche Verbindung, $C_{21}H_{18}N_2,HCl,PtCl_2$.

Salpetersaures Amarin, $C_{21}H_{18}N_2,NHO_3$. Kleine, wenig glänzende, in Wasser kaum lösliche Krystalle.

Beim Erwärmen gleicher Aequivalente Jodäthyl und Amarin auf 80° bis 100° entstehen jodwasserstoffsaures Amarin und jodwasserstoffsaures Diäthylamarin; aus der alkoholischen Lösung der beiden Basen krystallisirt zuerst das Amarinsalz in langen, concentrisch gruppirten, seideartigen Nadeln, zuletzt das Diäthylamarinsalz in dicken, gewöhnlich gelblich gefärbten Prismen, letzteres wird in alkoholischer Lösung mit Kali zersetzt. — Das Diäthylamarin, $C_{21}H_{16}(C_2H_5)_2N_2$, krystallisirt leicht in schief-rhombischen Prismen, ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und sehr leicht löslich in Weingeist; es schmilzt zwischen 110° und 115°, erstarrt wieder bei 70° und geräth in höherer Temperatur unter Zersetzung in's Kochen. — Salzsaures Diäthylamarin, $C_{21}H_{16}(C_2H_5)_2N_2,HCl$, bildet dicke Prismen, die sich leicht in Alkohol und siedendem Wasser, nicht in Aether lösen und mit Platinchlorid eine gelbe, in Wasser und Aether unlösliche, aus Alkohol in kleinen Prismen krystallisirende Verbindung eingehen. — Das schwefelsaure und essigsaure Diäthylamarin sind gummiartig.

Das Diäthylamarin wird von Jodäthyl bei 80° bis 100° in eine zähe Masse verwandelt, deren alkoholische Lösung mit Silberoxyd oder Bleioxydhydrat behandelt Jodmetall abscheidet und beim Verdunsten

des Filtrats eine Basis in abgeplatteten rhombischen Prismen liefert (Borodine, Ann. 110, 82).

Trinitroamarin, $C_{21}H_{15}(NO_2)_3N_2$ (Bertagnini, Ann. 79, 275). — Trinitrohydrobenzamid wird mit verdünnter Kalilauge gekocht, oder im Oelbade einige Zeit auf 125° bis 130° erhitzt. — Beim freiwilligen Verdunsten der weingeistigen Lösung krystallisirt das Trinitroamarin in kleinen, weissen, sehr harten Warzen, in kochendem Wasser erweicht es und löst sich in sehr geringer Menge, ziemlich leicht wird es von Aether, am leichtesten von Aetherweingeist gelöst. — Salzsaures Trinitroamarin, $C_{21}H_{15}(NO_2)_3N_2,HCl$, fällt in kleinen, glänzenden Nadeln, wenn zur weingeistigen Lösung des Trinitroamarins Salzsäure gefügt wird; es ist unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem und sehr wenig löslich in siedendem Weingeist. — Die alkoholische Lösung des Trinitroamarins giebt mit Sublimat einen weissen, mit Platinchlorid einen aus kleinen, gelben Warzen bestehenden Niederschlag.

§. 450. Lophin, $C_{21}H_{16}N_2$. — Es wurde 1844 von Laurent (Journ. f. prakt. Chem. 35, 455) beim Erhitzen oder der Destillation des Hydrobenzamids entdeckt und bildet sich auch bei der Destillation des Amarins (Fownes, Ann. 54, 365; von ihm Pyrobenzolin genannt), bei der Destillation des schwefligsauren Bittermandelöl-Ammoniums mit einem Gemenge von Kalk und Kalkhydrat (Gössmann, Ann. 93, 329. Gössmann und Atkinson, Ann. 97, 283) und beim Erhitzen des salzsauren Hydrobenzamids auf 230° (Ekman, Ann. 112, 162. Kühne, Inauguraldiss.).

In einer Retorte erhitzt man Hydrobenzamid, so lange noch Ammoniak und ein leichtflüssiges wohlriechendes Oel übergehen, giesst den geschmolzenen Rückstand aus, pulvert ihn nach dem Erkalten, wäscht mit Aether, löst in heissem, salzsäurehaltigem Weingeist und versetzt noch heiss mit Ammoniak; das Lophin krystallisirt beim Erkalten. — Lange, seideglänzende Nadeln, die zuweilen sternförmig gruppirt sind, bei 270° schmelzen und beim Erkalten krystallinisch erstarren, aber schon bei weit niedrigerer Temperatur sublimiren. In Wasser ist das Lophin unlöslich; 100 Th. absoluter Alkohol lösen bei 20° = 0,9 Th.; beim Siedepunkt = 2,75 Th.; 100 Th. Aether bei 20° = 0,32 Th. Lophin.

Brom löst das Lophin ohne Entwickelung von Bromwasserstoffsäure, die Masse löst sich in Aether und nach dem Vermischen mit Weingeist setzen sich beim Verdunsten gelbe Säulen ab, die beim Erhitzen Brom entwickeln, beim Uebergiessen mit Wasser weiss werden und zerfallen. — Mit Salpetersäure erwärmt entsteht Nitrolophin. — Jodäthyl bildet bei 100° Aethyllophin. — Weingeistige Kalilösung lässt das Lophin beim Kochen unverändert. — Salzsaures Lophin, $C_{21}H_{16}N_2, HCl + H_2O$. Kleine, concentrisch gruppirte Nadeln, die sich in Alkohol leicht lösen, beim Kochen mit Wasser Salzsäure abgeben und basisch werden und über 120° das Krystallwasser und auch Salzsäure verlieren. Aus der Mischung der warmen alkoholischen Lösung dieser Verbindung mit Goldchlorid setzen sich beim Erkalten goldgelbe, flache Nadeln ab: $C_{21}H_{16}N_2,HCl, AuCl_3$. Platinchlorid bringt einen weissen, später gelb werdenden und aus Nadeln bestehenden Niederschlag hervor, der wahrscheinlich $2(C_{21}H_{16}N_2,HCl,PtCl_2) + 5H_2O$ zusammengesetzt ist. — Die concentrirte alkoholische Lösung des reinen Lophins giebt auch krystallinische Niederschläge mit Platinchlorid und salpetersaurem Silber.

Nitrolophin, $C_{21}H_{13}(NO_2)_3N_2$ (Laurent l. c.). — Lophin wird mit gewöhnlicher Salpetersäure gekocht und das dabei sich bildende Oel nach dem Erkalten und Erstarren mit Weingeist ausgekocht. — Das Nitrolophin bleibt als gelbes Krystallpulver zurück, das beim Erhitzen schmilzt und sich zum Theil unzersetzt verflüchtigt, sich in kochendem Weingeist nur wenig löst und beim Erkalten wieder in Flocken abscheidet, die unter dem Mikroskop Blättchen erkennen lassen. — In Kalilauge löst es sich mit brauner Farbe und Wasser bringt einen röthlichen Niederschlag hervor, der unverändertes Nitrolophin zu sein scheint.

Aethyllophin. — Die Angabe von Gössmann und Atkinson (Ann. 97, 292), dass das Lophin mit Jodäthyl kein Aethyllophin liefere, ist von Kühn widerlegt. — Lophin wird längere Zeit mit Jodäthyl auf 100° erhitzt, das überschüssige Jodäthyl abdestillirt und die erhaltenen Krystallkrusten mit Kali behandelt; der Rückstand setzt aus heisser, wässriger Lösung weisse Krystalle, $C_{21}H_{14}(C_2H_5)_2N_2, HJ$ (oder $C_{21}H_{16}(C_2H_5)N_2, HJ$?), ab. Silberoxyd scheidet das Jod ab und die Lösung hinterlässt beim Eindampfen eine ölige Masse; auch die Verbindung mit Salzsäure ist ölig und mit Platinchlorid entsteht eine schwierig rein zu erhaltende Verbindung. — Das salpetersaure Salz, $C_{21}H_{14}(C_2H_5)_2N_2, NHO_3$, mit salpetersaurem Silber aus der Chlorwasserstoffverbindung dargestellt, schiesst in kleinen glänzenden Krystallen an, welche bei 190° schmelzen und bei 230° anfangen sich zu zersetzen.

Mit dem Lophin isomere Körper hat Kühn (Inauguraldiss. Vergl. auch Ekman, Ann. 112, 159) beim Erhitzen von Hydrobenzamid in trocknem Chlorwasserstoff dargestellt (S. 854). — Bei Behandlung des Retortenrückstandes mit Weingeist bleiben Flocken zurück, die aus der Lösung in einer Mischung von Chloroform und Weingeist zuerst seideglänzende Nadeln absetzen; diese schmelzen bei 230° und werden beim Kochen mit Weingeist und Salzsäure nicht verändert, besitzen also keine basischen Eigenschaften. Aus der Mutterlauge dieser Nadeln krystallisiren dicht verfilzte, glänzende Nadeln, die bei 170° schmelzen, beim Erkalten strahlig krystallinisch erstarren, $2(C_{21}H_{16}N_2) + H_2O$ zusammengesetzt sind, das Krystallwasser bei 100° verlieren und basische Eigenschaften besitzen. — Die salzsaure Verbindung, $C_{21}H_{16}N_2, HCl$, krystallisirt aus Weingeist in blendend weissen, kleinen Nadeln und schmilzt bei 160°. Die weingeistige Lösung giebt mit Platinchlorid einen aus mikroskopischen Tafeln bestehenden, $C_{21}H_{16}N_2, HCl, PtCl_2 + 2H_2O$, oder einen gelben, pulverigen Niederschlag: $2(C_{21}H_{16}N_2, HCl, PtCl_2) + 5H_2O$.

Von Ekman und Kühn beim Erhitzen des Hydrobenzamids im Salzsäurestrome erhaltene Basen sind noch die folgenden:

1. $C_{21}H_{20}N_2$. Kleine, stark glänzende Nadeln, die bei 190° bis 200° schmelzen, sich ziemlich leicht in kaltem Alkohol, mehr in heissem Alkohol und Aether lösen und stark alkalisch reagiren. Die Platinverbindung $C_{21}H_{20}N_2, HCl, PtCl_2$, ist ein körniger, gelber Niederschlag. — Vielleicht tritt noch eine isomere Base auf, die schon bei 100° schmilzt.

2. $C_{14}H_{12}N_2$. Amorphe Masse, welche sich ziemlich leicht in heissem Wasser löst und beim Erkalten ölig abscheidet, auch in Weingeist und Aether leicht löslich ist und stark alkalisch reagirt. Die salzsaure Verbindung, $C_{14}H_{12}N_2, HCl$, krystallisirt in durchsichtigen Tafeln, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, schmilzt bei 220° und zersetzt sich bei 300° in eine farblose, nach Benzonitril riechende Flüssigkeit und eine krystallinische Substanz. Die Platinverbindung, $C_{14}H_{12}N_2, HCl, PtCl_2 + H_2O$, bildet rothgelbe Krystallnadeln, die sich in heissem Wasser und Alkohol lösen.

Basis $C_{14}H_{16}N_2$. — Sie wurde 1859 von Müller und Limpricht (Ann. 111, 136) entdeckt und bildet sich aus dem in Aether löslichen Theil

(vielleicht Azobenzoyl) des Productes aus rohem Bittermandelöl und Ammoniak bei Behandlung mit Weingeist und Salzsäure (vergl. §. 448). Es scheidet sich dabei unter Blausäureentwickelung die salzsaure Verbindung in weissen, nadelförmigen Krystallen ab, welche man mit absolutem Weingeist wäscht, in Wasser löst und mit Kali fällt. Die freie Basis erscheint theils in blättrigen Krystallen, theils als gelbliches, allmälig erstarrendes Oel und krystallisirt aus der heissen, weingeistigen mit Wasser vermischten Lösung in glänzenden Blättchen, die bei 122⁰ schmelzen und sich theilweise unzersetzt verflüchtigen. — Die salzsaure Verbindung, $C_{14}H_{16}N_2, 2HCl$, besteht aus feinen, weissen Nadeln, ist unlöslich in starkem Weingeist und Aether, leicht löslich in heissem, weniger in kaltem Wasser. Platinchlorid bringt in ihrer Lösung einen gelben Niederschlag, $C_{14}H_{16}N_2, 2HCl, 2PtCl_2$, hervor. — Die schwefelsaure Verbindung, $C_{14}H_{16}N_2, SH_2O_4$, krystallisirt in Nadeln.

§. 451. Thiobenzaldin, $C_{21}H_{19}NS_2$. — Von Laurent 1841 (Ann. 38, 323) entdeckt. Es entspricht in der Benzolreihe dem Thialdin der Acetylreihe und müsste demnach die rationelle Formel $\left.C_{21}\overset{'''}{H}_{19}S_2\right\}N$ bekommen (§. 139); seine Bildung aus Bittermandelöl und Schwefelammonium geschieht nach der Gleichung:

$$3\,C_7H_6O + NH_3 + 2\,H_2S = C_{21}H_{19}NS_2 + 3\,H_2O.$$

In Aether (4 bis 5 Vol.) gelöstes rohes Bittermandelöl (1 Vol.) wird mit Schwefelammonium (1 Vol.) vermischt und die nach 3 bis 4 Wochen abgeschiedene Krystallkruste aus Aether umkrystallisirt. — Farblose, perlglänzende Blättchen oder ziemlich grosse Säulen, die den Fingern einen unangenehmen Geruch ertheilen, bei 125⁰ schmelzen, beim Erkalten gummiartig erstarren und bei der Destillation Ammoniak und dieselben Producte wie Schwefelbenzen liefern. Sie lösen sich in 20 bis 30 Th. kochendem Aether, entwickeln bei anhaltendem Kochen mit Weingeist Schwefelwasserstoff, liefern bei gelindem Erwärmen mit Salpetersäure ein Oel, das Bittermandelöl zu sein scheint, und geben beim Kochen mit weingeistigem Kali Ammoniak, worauf Wasser ein an der Luft krystallisirendes Oel fällt und Säuren Schwefelwasserstoff entwickeln.

§. 452. Stilben, $C_{14}H_{12}$ (Laurent, Journ. f. prakt. Chem. 35, 418). — Schwefelbenzen entwickelt beim Erhitzen Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff und nach dem Aufhören der Gasentwickelung besteht der Rückstand aus Stilben und Thionessal, die man am bequemsten durch Destillation trennt. Bei dieser Operation erstarrt das zuerst Uebergehende zu Schuppen und besteht aus Stilben, das zuletzt Uebergehende und für sich Aufzufangende zu Nadeln und ist das Thionessal (vergl. Schwefelbenzen). Das Stilben löst man in heissem Weingeist, wobei noch etwas Thionessal zurückbleibt, und löst die beim Erkalten anschiessenden Blätter von Stilben wieder in Aether, welche Lösung man der freiwilligen Verdunstung überlässt. — Farblose, perlglänzende Blättchen oder kurze Säulen, selbst in Dampfform ohne Geruch, nach dem Schmelzen durch Schütteln bei 118⁰, in der Ruhe erst bei 110⁰ oder 100⁰ zu einer schuppigen Masse erstarrend und bei 292⁰ unzersetzt siedend; das Stilben löst sich leichter in Aether als in Weingeist und auch in rauchender Schwefelsäure unter Bildung einer Sulfosäure, deren Bariumsalz löslich ist. — Concentrirte Chromsäure wirkt heftig auf das Stilben ein und es scheint sich dabei Bittermandelöl zu bilden. — Beim Kochen mit Salpetersäure entstehen zuerst gelbe harzige Pro-

ducte — Nitro- und Binitrostilben —, dann bei viertelstündigem Kochen ausserdem eine saure Flüssigkeit, welche von den harzigen Nitroverbindungen abgegossen und mit Wasser verdünnt ein gelbliches, krystallinisches Pulver von Nitrostilbinsäure, $C_{14}H_{11}(NO_2)O_5$, fallen lässt, die man zur Reinigung in Ammoniak löst und wieder mit Salpetersäure fällt; sie ist dann ein gelbliches Krystallpulver, das in höherer Temperatur, als Nitrobenzoesäure, schmilzt und in Schuppen sublimirt, sich kaum in Wasser, leichter in Weingeist und noch leichter in Aether löst. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Silberlösung einen Niederschlag $C_{14}H_9Ag_2(NO_2)O_5$.

Bei Einwirkung des Chlors auf geschmolzenes Stilben wird es zuerst ohne Gasentwickelung absorbirt, zuletzt tritt Salzsäure auf; es bilden sich je nach der Dauer der Operation verschiedene Producte und zwar Stilbenchlorür, $C_{14}H_{12}Cl_2$, in zwei Modificationen, gechlortes Stilbenchlorür, $C_{14}H_{11}Cl_3$, und ein öliges Chlorür. Zur Trennung der Verbindungen übergiesst man sie mit Aether. αStilbenchlorür bleibt ungelöst; die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand in Aetherweingeist gelöst, woraus βStilbenchlorür in achteckigen Tafeln, gechlortes Stilbenchlorür (das in Aether etwas weniger löslich ist) in matten, kleinen Linsen anschiesst, während das ölige Chlorür gelöst bleibt.

αStilbenchlorür, $C_{14}H_{12}Cl_2$. — Durch Umkrystallisiren aus vielem kochendem Aether gereinigt stellt es kleine, durchsichtige Krystalle dar, die fast unlöslich in siedendem Alkohol sind, sich beim Erhitzen zum Theil unzersetzt verflüchtigen, bei raschem Erhitzen Salzsäure und ein öliges Product liefern und mit weingeistigem Kali gekocht Chlorstilben und Chlorkalium bilden. Das Chlorstilben, $C_{14}H_{11}Cl$, wird durch Wasser aus der weingeistigen Lösung gefällt und ist ein unzersetzt siedendes Oel. Es verbindet sich mit Brom zu einer in Aether und Weingeist wenig löslichen Verbindung, $C_{14}H_{11}ClBr_2$, die in Prismen krystallisirt.

βStilbenchlorür, $C_{14}H_{12}Cl_2$. — Farblose, durchsichtige, achteckige Tafeln, leicht in Weingeist und Aether löslich. Mit weingeistigem Kali entsteht öliges, unzersetzt siedendes βChlorstilben, $C_{14}H_{11}Cl$, das mit Brom eine undeutlich krystallisirende Verbindung, $C_{14}H_{11}ClBr_2$, eingeht. — Gechlortes Stilbenchlorür, $C_{14}H_{11}Cl_3$. Kleine, matte Linsen, welche bei 85° schmelzen und mit heissem, weingeistigem Kali Chlorkalium und ein ölartiges Product bilden.

Brom und Stilben vereinigen sich unter geringer Bromwasserstoffentwickelung zu einem weissen, in Weingeist und Aether unlöslichen Pulver: Stilbenbromür, $C_{14}H_{12}Br_2$.

Thionessal, $C_{27}H_{18}S$ (Laurent, Journ. f. prakt. Chem. 35, 444). Darstellung vergleiche Stilben. — Das nadelförmige Thionessal wird nach dem Pulvern in vielem kochendem Aether, oder besser in heissem Steinöl gelöst, woraus es in kugelförmig gruppirten, seideglänzenden Nadeln anschiesst. Es löst sich kaum in kochendem Weingeist, schmilzt bei

178^0 und erstarrt beim Erkalten zu einer schwammigen Masse, oder bleibt amorph und krystallisirt erst wieder bei gelindem Erwärmen; der Dampf riecht schwach und nicht schweflig. — Weingeistige Kalilösung zersetzt es nicht beim Kochen. Salpetersäure greift es schwierig an; es entsteht eine gelbe, poröse, in Wasser, Weingeist und Aether unlösliche Nitroverbindung und keine Schwefelsäure. — Brom entwickelt unter starker Erhitzung Bromwasserstoffsäure und es bleibt gebromtes Thionessal, $C_{27}H_{14}Br_4S$, das in Weingeist, Aether und Steinöl unlöslich ist, in hoher Temperatur schmilzt, wieder zu rhombischen Tafeln erstarrt und sich unzersetzt verflüchtigt.

Pikril, $C_{21}H_{15}NO_2$ (Laurent, Journ. f. prakt. Chem. 35, 448. Ann. 62, 103). — Das aus öligen und festen Producten bestehende Gemenge, welches sich bei dreiwöchentlicher Berührung des Bittermandelöls mit Schwefelammonium bildet (und welches vorzüglich Schwefelbenzen enthält) wird destillirt und das Destillat mit Aether behandelt. In demselben lösen sich nicht oder schwierig das Stilben, Thionessal und Lophin, sehr leicht dagegen das Pikril; man verdunstet die ätherische Lösung zum dicken Oel, worauf sich Krystallkörner des Pikrils abscheiden, die man mit wenig Aether abspült und durch Umkrystallisiren aus Aether reinigt; der zum Abspülen benutzte Aether liefert beim Eindampfen wieder Pikrinkrystalle und Oel, mit welchen man ebenso verfährt u. s. f. — Schöne, farblose und geruchlose oktaedrische Krystalle, die sich nicht in Wasser, sehr leicht in Aether, weniger in Weingeist lösen, in gelinder Hitze schmelzen und zu einer undurchsichtigen gummiartigen Masse erstarren. Das Pikril wird von heissem weingeistigem Kali nicht verändert, von kochender Chromsäurelösung zersetzt, bei anhaltendem Kochen mit Salpetersäure gelöst und beim Erkalten setzt sich dann in Weingeist wenig, in Aether leicht lösliches Nitropikril, $C_{21}H_{12}(NO_2)_2NO_2$, als gelbes, etwas krystallinisches Pulver ab. — Beim Uebergiessen mit Brom oder beim Einwirken des Chlors in der Wärme entstehen gummiartige, in Aether leicht lösliche und daraus durch Weingeist fällbare Verbindungen, die Gemenge von einfach und zweifach gebromtem oder gechlortem Pikril sind.

Schwefelcyanbenzoyl, $C_8H_5NS \left\{ \begin{matrix} C_7H_5 \\ \overset{''}{CS} \end{matrix} \right\} N ? \Big\}$ (Quadrat, Ann. 71, 13). — Bittermandelöl wird mit Schwefelkohlenstoff und Ammoniak vermischt; es bilden sich zwei Schichten, von denen die untere allmälig milchig wird und Krystalle abscheidet, die zwischen Fliesspapier gepresst und mit Aether gewaschen werden. Die Bildung erfolgt nach der Gleichung:

$$C_7H_6O + CS_2 + NH_3 = C_8H_5NS + H_2O + H_2S.$$

Das Schwefelcyanbenzoyl besteht aus farblosen Körnern oder Säulen, die bei 100^0 unter Zersetzung schmelzen, in höherer Temperatur Ammoniak und Schwefelkohlenstoff entwickeln und einen bei 220^0 kochenden Rückstand liefern, welcher dem Benzoylazotid sehr ähnlich ist. Beim Kochen mit fast absolutem Alkohol entwickeln sich Schwefelammonium und Kohlensäure und aus der Flüssigkeit setzen sich beim Erkalten weisse Blättchen ab; auch Aether löst das Schwefelcyanbenzoyl unter Zersetzung. Mit einer wässrigen Lösung von Eisenchlorid entsteht eine blutrothe Färbung und beim Erhitzen geht Bittermandelöl über.

§. 453. Benzoin, $C_{14}H_{12}O_2$. — Diese Verbindung wurde schon von Robiquet, Boutron Charlard und Bonastre beobachtet, jedoch erst 1832 von Liebig und Wöhler (Ann. 3, 276) genauer untersucht; später beschäftigten sich mit derselben vorzüglich noch Laurent (Ann. 17, 881) und Zinin (Ann. 34, 186). — Es findet sich zuweilen im rohen Bittermandelöl und entsteht aus dem blausäurehaltigen Bittermandelöl bei Behandlung mit Kali oder Kalk, aus dem reinen bei Behandlung mit Cyankalium. — Das blausäurehaltige Bittermandelöl verwandelt sich fast vollständig in Benzoin, wenn man es in heissem concentrirtem weingeistigem Kali löst; die nach einigen Minuten entstandene Krystallmasse wird durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist gereinigt. — Reines Bittermandelöl wird mit einer schwachen weingeistigen Cyankaliumlösung zusammengebracht. — Durchsichtige, stark glänzende, sechsseitige Säulen, ohne Geschmack und Geruch, welche sich nicht in kaltem, wenig in kochendem Wasser, leicht in heissem Weingeist lösen, bei 120⁰ schmelzen und wieder zu einer grossblättrig krystallinischen Masse erstarren und bei starkem Erhitzen sich unter Kochen unzersetzt verflüchtigen. Chlorgas (wahrscheinlich auch Brom) und starke Salpetersäure verwandeln das Benzoin in der Wärme in Benzil, $C_{14}H_{10}O_2$. Phosphorchlorid wirkt heftig ein und bildet mehrere schwer zu trennende Producte. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit blauer Farbe und beim Erwärmen tritt schweflige Säure auf. — Wässrige Kalilauge lässt das Benzoin beim Kochen unverändert, weingeistiges Kali erzeugt in der Siedhitze Benzilsäure neben einem nach Naphtalin riechenden flüchtigen Körper und schmelzendes Kalihydrat bildet unter Wasserstoffentwickelung Benzoesäure. — Weingeistiges Ammoniak bildet mit dem Benzoin Benzoinam und mehrere andere Producte, wässriges Ammoniak bildet Benzoinamid, Schwefelammonium scheint nicht einzuwirken.

Wird in eine heisse Lösung des Benzoins in salzsäurehaltigem Weingeist allmälig fein zertheiltes Zink getragen, so tritt stürmische Reaction ein und die concentrirte Flüssigkeit scheidet auf Zusatz von Wasser ein bald krystallinisch erstarrendes Oel ab. Dieses ist eine Verbindung des Benzoins mit Wasserstoff. — Sie krystallisirt in rhombischen Tafeln, schmilzt bei 55⁰, lässt sich in kleinen Quantitäten überdestilliren, löst sich leicht in Aether und kochendem Weingeist, nicht in Wasser. Mit Salpetersäure bilden sich zwei, mit Brom ein krystallisirtes Product (Zinin, Ann. 119, 180).

Mit den Säurechlorüren entwickelt das Benzoin Salzsäure und Wasserstoff wird in ihm von Säureradicalen substituirt (Zinin, Ann. 104, 116).

Acetyl-Benzoin, $C_{14}H_{11}(C_2H_3O)O_2$. — Die bei 40⁰ bis 50⁰ dargestellte Lösung von 4 Th. Benzoin in 3 Th. Acetylchlorür wird im Wasserbade zur Verflüchtigung des überschüssigen Acetylchlorürs erhitzt, das beim Erkalten langsam erstarrende Product in Aether gelöst und die ätherische Lösung langsam verdunstet. — Das Acetylbenzoin schiesst in grossen, rhombischen Prismen oder sechsseitigen Tafeln an, aus der heissen alkoholischen Lösung in glänzenden, dünnen Krystallen, löst sich nicht in Wasser, schmilzt unter 100⁰, wird durch wässrige Kalilauge, Schwefelsäure und Salzsäure nicht verändert, giebt mit weingeistiger Kali-

lösung essigsaures und benzilsaures Kalium und mit starker Salpetersäure zwei Nitroverbindungen.

Benzoyl-Benzoin, $C_{14}H_{11}(C_7H_5O)O_2$. — Benzoin wird bei 70° in Benzoylchlorür gelöst und zuletzt bis fast zum Siedepunkt des letzteren erhitzt, das (beim Erkalten allmälig erstarrende) Product in Weingeist (75 Proc.) vertheilt, das als krystallinisches Pulver sich abscheidende Benzoyl-Benzoin mit kaltem Weingeist gewaschen und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. — Es krystallisirt in dünnen Nadeln, löst sich nicht in Wasser, wenig in kaltem, in 6 Th. kochendem Alkohol und leicht in Aether, schmilzt bei 125° zu einer Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer amorphen, allmälig wieder krystallinisch werdenden Masse erstarrt, wird durch wässrige Kalilauge, Schwefelsäure, Salzsäure und Chlor nicht verändert und von kochender, weingeistiger Kalilösung in benzoesaures und benzilsaures Kalium verwandelt. In wenig concentrirter Salpetersäure löst es sich und scheidet sich unverändert wieder ab; wird das Anderthalbfache oder mehr Salpetersäure genommen und die in der Kälte bereitete Lösung in Wasser gegossen, so scheidet sich ein harziges Product ab und Aether entzieht demselben eine ölige Nitroverbindung, während krystallinisches Nitrobenzoyl-Benzoin, $C_{21}H_{15}(NO_2)O_3$, ungelöst bleibt. Letzteres krystallisirt aus heissem Weingeist in glänzenden Schuppen, die in Wasser unlöslich sind, bei etwa 137° schmelzen, bei 110° zu einer körnigen Masse erstarren und beim Kochen mit Salpetersäure in eine neue (ziemlich leicht in Aether, schwer in Alkohol lösliche) Nitroverbindung übergehen, die sich beim Erkalten der Flüssigkeit pulverförmig abscheidet.

Benzil, $C_{14}H_{10}O_2$ (Laurent, Ann. 17, 91. Liebig, Ann. 25, 25. Zinin, Ann. 34, 188). — Chlorgas wird in geschmolzenes Benzoin geleitet oder 1 Th. Benzoin mit 2 Th. Salpetersäure gelinde erwärmt und in beiden Fällen das Product aus Weingeist umkrystallisirt. — Schwach gelbliche, sechsseitige Säulen, die geruch- und geschmacklos sind, sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether lösen, nach dem Schmelzen bei 90° bis 92° zu einer faserigen Masse erstarren und ohne Zersetzung verdampfen. — Beim Kochen mit Eisenfeile und Essigsäure entsteht Benzoin (Zinin, Ann. 119, 177). — Kochende Salpetersäure lässt das Benzil unverändert, ebenso auch heisse wässrige Kalilauge; beim Kochen mit weingeistigem Kali entsteht Benzilsäure. — Die weingeistige Benzillösung setzt beim Vermischen mit Ammoniak Azobenzil ab und zugleich bildet sich Benzoesäure-Aethyläther:

$$2\,C_{14}H_{10}O_2 + C_2H_6O + NH_3 = \underset{\text{Azobenzil.}}{C_{21}H_{15}NO} + \underset{\text{Benzoesäure-Aethyläther.}}{C_9H_{10}O_2}.$$

Sättigt man die warme, weingeistige Benzillösung mit Ammoniakgas, so entstehen verschiedene Producte: Imabenzil, Benzilamid, Benzilam und ein in Weingeist leicht lösliches Oel. Schwefelwasserstoff erzeugt unter Schwefelabscheidung ein nach Knoblauch riechendes Oel, das auch bei der Destillation des Benzils mit weingeistigem Schwefelammonium sich bildet. — In Benzoylchlorür löst es sich ohne eine neue Verbindung zu bilden.

Beim Erhitzen des Benzils mit Phosphorchlorid bis zum Schmelzen entstehen Phosphoroxychlorid und Chlorbenzil, $C_{14}H_{10}OCl_2$. Das Phosphoroxychlorid wird mit Wasser zersetzt und das sich abscheidende Chlorbenzil in Aether gelöst, woraus es beim langsamen Verdunsten in farblosen, dicken, rhombischen Prismen, beim Erkalten der heissen Lösung in rhombischen Tafeln anschiesst; in Alkohol ist es schwieriger, in Wasser nicht löslich. Es schmilzt bei 71°, erstarrt wieder bei 65° zu grossen rhombischen Tafeln und zersetzt sich bei der Destillation. Beim Kochen mit Salpetersäure oder einer alkoholischen Lösung von salpetersaurem Silber wird Benzil gebildet, beim Kochen mit weingeistigem Kali entsteht Zersetzung nach der Gleichung:

$$\underset{}{C_{14}H_{10}OCl_2} + 2H_2O = \underset{\text{Benzoe-säure.}}{C_7H_6O_2} + \underset{\text{Bitter-mandelöl.}}{C_7H_6O} + 2HCl;$$

wässriges Ammoniak ist ohne Einwirkung, weingeistiges bringt eine complicirte Zersetzung hervor (Zinin, Ann. 119, 177).

Mit Blausäure vereinigt sich das Benzil zu einer in weissen glänzenden Tafeln krystallisirenden Verbindung von der Zusammensetzung $C_{14}H_{10}O_2, 2CNH$, wenn man zu einer heissen weingeistigen Lösung desselben eine ungefähr gleiche Menge fast wasserfreier Blausäure fügt. — Diese Verbindung schmilzt und zersetzt sich beim Erwärmen und hinterlässt Benzil, welches sich auch beim Erwärmen mit Salpetersäure oder Ammoniak abscheidet; die weingeistige Lösung giebt mit salpetersaurem Silber einen Niederschlag von Cyansilber und beim Erwärmen mit Quecksilberoxyd metallisches Quecksilber und Benzoesäure-Aethyläther:

$$C_{14}H_{10}O_2 + 2C_2H_6O + O = \underset{\text{Benzoesäure-Aethyläther.}}{2C_9H_{10}O_2} + H_2O.$$

Hydrobenzil, $C_{14}H_{12}O$ (Zinin l. c.). — Entsteht neben anderen Verbindungen aus Benzil und Schwefelammonium und krystallisirt in linsenförmigen Krystallen, die nach Bittermandelöl riechen, bei 47° schmelzen, unzersetzt destilliren, sich leicht in Weingeist und Aether, nicht in Wasser lösen, nicht von wässrigem und wahrscheinlich auch von weingeistigem Kali beim Kochen nicht verändert und von Chlorgas wenig angegriffen werden.

Benzilsäure, $C_{14}H_{12}O_3$ (Liebig, Ann. 25, 25. Zinin, Ann. 31, 129). — Zu Benzoin oder Benzil wird so lange heisses, weingeistiges Kali gefügt, als dadurch noch blaue Färbung hervorgebracht wird, darauf der Weingeist verdunstet und nach dem Vermischen mit kochendem Wasser überschüssige Salzsäure hinzugefügt; die vom Harz oder Oel filtrirte Flüssigkeit wird beim Erkalten milchig und setzt Benzilsäure ab. — Harte, glänzende, geruchlose Nadeln, die bei 120° schmelzen, in höherer Temperatur violettrothe Dämpfe entwickeln und ein braunes, unverändert destillirbares Oel liefern und sich leicht in Weingeist, Aether und heissem Wasser lösen. Die Benzilsäure löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe, welche beim Verdünnen mit Wasser verschwindet. Benzilsaures Kalium liefert bei der Destillation ein farbloses, dem Naphtalin ähnlich riechendes Oel. — Die Benzilsäure ist einbasisch. — Das Kaliumsalz, $C_{14}H_{11}KO_3$, schiesst in leicht löslichen und bei 200° schmelzen-

den durchsichtigen Krystallen an. — Das Bleisalz, $C_{14}H_{11}PbO_3$, und Silbersalz, $C_{14}H_{11}AgO_3$, sind weisse Niederschläge, die sich in kochendem Wasser etwas lösen.

Benzilchlorür, $C_{14}H_{11}O_2,Cl$ (Cahours, Ann. 70, 46). — Phosphorchlorid und Benzilsäure werden mit einander destillirt und das über 250° Siedende mit kaltem Wasser gewaschen und rectificirt. Schwere, farblose, stark riechende, bei ungefähr 270° siedende Flüssigkeit, die an feuchter Luft sich bald in Benzilsäure und Salzsäure zersetzt.

Benzoinam, $C_{28}H_{24}N_2O$ (?) (Laurent, Journ. f. prakt. Chem. 36, 5). — Das Gemenge verschiedener Verbindungen, welches sich beim Stehen des Benzoins mit weingeistigem Ammoniak bildet, wird mit Weingeist gekocht, das darin Unlösliche mit weingeistigem Kali gekocht und das hierin auch unlösliche Benzoinam in salzsäurehaltigem Weingeist gelöst, aus welcher Lösung es durch Ammoniak wieder abgeschieden wird. — Weisse, mikroskopische Nadeln, die sich in concentrirter Schwefelsäure mit röthlicher Farbe lösen und von Wasser wieder in gelben Flocken gefällt werden.

Benzoinamid, $C_{42}H_{36}N_4$ (?) (Laurent, Centralbl. 1838, 295). — Benzoin lässt man mit wässrigem Ammoniak acht Wochen in Berührung, entzieht dem gebildeten weissen Pulver mit kochendem Weingeist unverändertes Benzoin und krystallisirt den Rückstand aus kochendem Aether um. — Weisse, seideglänzende, feine, mikroskopische Nadeln, die nach dem Schmelzen faserig erstarren und sich unzersetzt verflüchtigen lassen.

Azobenzil, $C_{21}H_{15}NO$ oder $C_{42}H_{30}N_2O_2$ (Zinin, Ann. 34, 190. Laurent, Journ. f. prakt. Chem. 35, 466). — Eine nicht zu concentrirte, weingeistige Benzillösung lässt man mit Ammoniak vermischt bei 70° zehn Stunden stehen und krystallisirt den Niederschlag aus Weingeist um:

$$\underset{\text{Benzil.}}{3\,C_{14}H_{10}O_2} + 2\,NH_3 = \underset{\text{Azobenzil.}}{C_{42}H_{30}N_2O} + 3\,H_2O.$$

Weisse, irisirende, dünne Nadeln und Blätter, die sich kaum in Wasser, Kali und Ammoniak lösen, dagegen von den weingeistigen Lösungen der Alkalien und Salzsäure leicht aufgenommen werden und unverändert herauskrystallisiren.

Imabenzil, $C_{14}H_{11}NO$ (Laurent, Journ. f. prakt. Chem. 27, 312; 35, 463). — Durch eine warme Lösung des Benzils in absolutem Weingeist leitet man trocknes Ammoniak und erhitzt nach 24 Stunden die Flüssigkeit mit dem Bodensatz zum Kochen; das heisse Filtrat setzt beim Erkalten feine Nadeln von Benzilim ab, während auf dem Filter mit Aether zu waschendes Imabenzil bleibt:

$$C_{14}H_{10}O_2 + NH_3 = C_{14}H_{11}NO + H_2O.$$

Es ist ein weisses Pulver, das aus kochendem Aetherweingeist in mikroskopischen Nadeln anschiesst, bei 140° schmilzt und beim Erkalten anfangs weich bleibt, später nicht krystallinisch erstarrt, bei der Destillation ohne Hinterlassung von Kohle zersetzt wird, sich fast nicht in Aether und Weingeist löst und von kochender weingeistiger Salzsäure nicht verändert wird. — In gelinde erwärmter, concentrirter Schwefelsäure löst sich das Imabenzil und Wasser fällt Benzilam; auch kochendes, weingeistiges Kali löst es und Wasser fällt aus der Lösung Benzilim.

Benzilim, $C_{14}H_{11}NO$(?) (Laurent, Journ. f. prakt. Chem. 35). Bereitung siehe Imabenzil. — Weisse, seideglänzende, sehr feine Nadeln, welche bei 130° schmelzen und beim Erkalten erst gummiartig, dann fest werden ohne zu krystallisiren, sich wenig in Weingeist und Aether lösen. — Es destillirt scheinbar ohne Zersetzung, aber das Destillat ist leicht löslich in Aether und krystallisirt daraus in Nadeln; gegen Salzsäure und concentrirte Schwefelsäure verhält es sich wie das Imabenzil.

Benzilam, $C_{14}H_9N$ (Laurent, Journ. f. prakt. Chem. 35). — Es entsteht bei Einwirkung des Ammoniaks auf Benzil:

$$C_{14}H_{10}O_2 + NH_3 = C_{14}H_9N + 2H_2O,$$

oder beim Lösen der vorhergehenden Verbindungen in concentrirter Schwefelsäure. Der aus dieser Lösung durch Wasser gewonnene, anfangs ölförmige, dann erstarrende Niederschlag wird nach dem Waschen mit Wasser aus Aetherweingeist umkrystallisirt. — Aus Weingeist krystallisirt es in langen Nadeln, aus Aether in kurzen dicken Säulen, welche bei 105° schmelzen und nach vollständigem Schmelzen beim Erkalten nur langsam unkrystallinisch erstarren, bei gelindem Erwärmen dann aber krystallinisch werden. Sie lösen sich leicht in Weingeist und Aether und werden von kochendem, weingeistigem Kali nicht zersetzt.

---

§. 454. Cuminaldehyd, Cuminol, $C_{10}H_{12}O$. — Es findet sich zugleich mit dem Cymol ($C_{10}H_{14}$) im Römisch-Kümmelöl (flüchtiges Oel aus dem Samen von Cuminum Cyminum), in welchem es zuerst von Gerhardt und Cahours 1841 (Ann. 38, 67) entdeckt wurde, und in Begleitung desselben Kohlenwasserstoffs im flüchtigen Oel des Wasserschierlingsamens (Cicuta virosa. — Trapp, Ann. 108, 386). — Man theilt das Römisch-Kümmelöl durch Destillation in einen unter 190° und einen über 190° siedenden Theil, schüttelt letzteren mit einer concentrirten Lösung von saurem, schwefligsaurem Natrium, presst die nach 24 Stunden abgeschiedene Krystallmasse zwischen Papier und zerlegt sie durch Destillation mit Sodalösung (Bertagnini, Ann. 85, 278. Kraut, Ann. 92, 66). — Farbloses, stark nach Kümmel riechendes und brennend und scharf schmeckendes Oel, das bei 236°,6 siedet und bei 0° das spec. Gew. 0,9832 besitzt. Das Cuminol ist unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist und Aether.

Oxydirende Substanzen verwandeln das Cuminol leicht in Cuminsäure. Diese Säure entsteht schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft; beim Erwärmen mit saurem, chromsaurem Kalium und Schwefelsäure (bei längerer Einwirkung entsteht Insolinsäure); beim sehr langsamen Vermischen mit rauchender Salpetersäure, während beim Kochen mit verdünnterer Säure viel Harz und Nitrocuminsäure sich bildet; bei Einwirkung des feuchten Chlors und beim Schmelzen mit Kalihydrat. Wässrige oder rascher weingeistige Kalilösung zerlegen das Cuminol in Cuminsäure und Cuminalkohol. Kalium entwickelt aus dem Cuminol bei gelindem Erwärmen Wasserstoff und bildet gallertartiges Cuminolkalium, das durch Wasser in Kalihydrat und Cuminol zerlegt wird und sich an feuchter Luft in cuminsaures Kalium ver-

wandelt. — Bei der Destillation mit Phosphorchlorid entsteht Chlorcumol. Chlor und Brom bilden Substitutionsproducte. — Concentrirte Schwefelsäure löst in der Kälte das Cuminol mit rother Farbe und Wasser fällt aus der Lösung einen braunen Theer. — Nach Cahours (Compt. rend. 25, 459) verwandelt Schwefelammonium das Cuminol in weingeistiger Lösung in $\mathrm{C_{10}H_{12}S}$. Eine dem Hydrobenzamid entsprechende Verbindung wollen Gerhardt und Cahours durch Einwirkung des trocknen Ammoniaks gewonnen haben, Sieveking (Ann. 106, 257) konnte auf diese Weise und auch mit wässrigem und weingeistigem Ammoniak die Verbindung nicht darstellen. Mit Cyankalium konnten Gerhardt und Cahours nur einmal ein dem Benzoin homologes Product erhalten.

Chlorcumol, $\left.\begin{matrix}\mathrm{C_{10}\overset{\prime\prime}{H}_{12}} \\ \mathrm{Cl_2}\end{matrix}\right\}$. — Von Cahours 1848 (Ann. 70, 44) entdeckt. — Zu 5 Th. Phosphorchlorid, die sich in einer tubulirten Retorte befinden, lässt man nach und nach 2 Th. Cuminol fliessen, erhitzt nach beendigter Einwirkung auf 150°, vermischt den Rückstand mit Wasser und unterwirft das sich abscheidende Chlorcumol nach dem Entwässern der Destillation (Sieveking). — Es stellte eine wasserhelle Flüssigkeit dar, die schwerer als Wasser ist, zwischen 255° und 260° unter theilweiser Zersetzung siedet und reizend, nicht unangenehm riecht. — Von wässrigem Kali scheint es nicht zersetzt zu werden, beim Erhitzen mit weingeistigem Ammoniak zerlegt es sich in Salmiak und ein dickes, gelbes Oel, mit frisch gefälltem Silberoxyd bildet es Chlorsilber und Cumol. Beim Erhitzen mit Natriumalkoholat wird Chlornatrium und ein zwischen 170° bis 238° siedendes Oel erhalten, das sich gegen saure schwefligsaure Alkalien wie Cuminol verhält.

Essigsäure-Cumoläther, $\left.\begin{matrix}\mathrm{C_{10}\overset{\prime\prime}{H}_{12}} \\ \mathrm{(C_2H_3O)_2}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_2}$. — Chlorcumol wird mit überschüssigem essigsaurem Silber gelinde erwärmt, das Product mit Aether ausgezogen, der beim Verdunsten des Aethers bleibende Rückstand mit einer Sodalösung gewaschen und wieder in Aether aufgenommen, welcher bei freiwilligem Verdunsten den Essigsäure-Cumoläther theils als Oel, theils in gypsähnlichen Zwillingskrystallen abscheidet. — Diese schmelzen in gelinder Wärme und verbreiten bei stärkerem Erhitzen einen heftigen Geruch nach Essigsäure und Cuminol (Sieveking).

Benzoesäure-Cumoläther, $\left.\begin{matrix}\mathrm{C_{10}\overset{\prime\prime}{H}_{12}} \\ \mathrm{(C_7\overset{\prime}{H}_5O)_2}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_2}$. — Er wird aus benzoesaurem Silber und Chlorcuminol dargestellt und krystallisirt in glänzenden Nadeln, die bei 88° schmelzen und sich nicht unzersetzt verflüchtigen; sie werden von Ammoniak und concentrirtem Barytwasser nicht zersetzt, liefern aber bei der Destillation mit Kali Cuminol und benzoësaures Kalium (Tüttscheff, Ann. 109, 368).

Cumolschwefligsaure Salze. — Sie sind 1853 von Bertagnini (Ann. 85, 275) durch Vermischen des Cuminols mit sauren, schwefligsauren Alkalien dargestellt. — Das Ammoniumsalz krystalli-

sirt aus Weingeist in schönen, zusammengewachsenen Nadeln. — Das Kaliumsalz krystallisirt in glänzenden Blättchen. — Das Natriumsalz,

$$\left.\begin{matrix} S''O \\ (C_{10}H_{11})Na \end{matrix}\right\} O_2 + 2H_2O,$$

bildet glänzende Nadeln, die sich mit der Zeit an der Luft gelb färben.

Chlorcuminol, $C_{10}H_{11}ClO$ (Gerhardt und Cahours l. c.). — Das Cuminol verhält sich gegen trocknes Chlor nicht dem Bittermandelöl analog, es liefert nicht das Chlorid der Cuminsäure, $\left.\begin{matrix} C_{10}H_{11}O \\ Cl \end{matrix}\right\}$, sondern ein Substitutionsproduct, $\left.\begin{matrix} C_{10}H_{10}ClO \\ H \end{matrix}\right\}$. — Trocknes Cuminol wird im Tageslicht vollständig mit trocknem Chlor gesättigt und der Ueberschuss dieses Gases und Salzsäure mittelst Kohlensäure ausgetrieben. — Gelbliche, stark riechende Flüssigkeit, die sich bei der Destillation zersetzt, sich an feuchter Luft langsam, mit kochender Kalilauge in einigen Augenblicken in Salzsäure und Cuminsäure zerlegt und mit trocknem Ammoniakgas Salmiak und ein noch Chlor enthaltendes Oel bildet. Mit absolutem Weingeist entsteht jedoch kein Cuminsäureäther.

Bromcuminol, $C_{10}H_{11}BrO$ (Gerhardt und Cahours). — Schweres Oel, mit Wasser in Cuminsäure und Bromwasserstoffsäure zerfallend.

Cumyl, $C_{20}H_{22}O_2$ (Chiozza, Ann. 84, 102). — Diese Verbindung entsteht aus Cuminolkalium und Cumylchlorür und besitzt vielleicht die rationelle Formel $\left.\begin{matrix} C_{10}H'_{11}O \\ C_{10}H'_{11} \end{matrix}\right\} O$; (hergeleitet aus der rationellen Formel $\left.\begin{matrix} C_{10}H_{11} \\ H \end{matrix}\right\} O$ des Cuminols). — Aequivalente Mengen Cuminolkalium und Cumylchlorür erhitzt man gelinde, wäscht mit schwacher Kalilauge, schüttelt mit Aether und verdunstet die entwässerte ätherische Lösung. — Dickflüssiges, bei — 18° zur klaren, nicht krystallinischen Masse erstarrendes Oel, das in der Wärme nach Geranien riecht, sich über 300° zersetzt, kaum in kaltem, leicht in kochendem Weingeist löslich ist und bei gelindem Erwärmen mit festem Aetzkali oder weingeistigem Kali in Cuminol und cuminsaures Kalium zerfällt.

§. 455. Von den Acetonen der aromatischen Säuren sind bis jetzt nur einige des Benzoyls dargestellt:

Das Benzophenon, welches sich zur Benzoesäure wie das gewöhnliche Aceton zur Essigsäure verhält, dann das Benzoylmethylür, bei der Destillation eines benzoesauren Salzes mit einem essigsauren sich bildend, und das Benzoyläthylür, welches aus Chlorbenzoyl und Zinkäthyl erhalten wird.

Benzophenon (Aceton der Benzoesäure), $\left.\begin{matrix} C_7H_5O \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\}$. — Es wurde 1834 von Peligot (Ann. 12, 39) entdeckt und später namentlich von Chancel (Ann. 72, 279; 80, 285) untersucht. — In einer eisernen

Quecksilberflasche erhitzt man vollkommen getrocknetes benzoesaures Calcium, welches mit $^1/_{10}$ seines Gewichts Aetzkalk gemischt ist, rectificirt das Destillat mit eingesenktem Thermometer, wobei zuerst Benzol, dann zwischen 315° und 325° Benzophenon übergeht; letzteres erstarrt nach einiger Zeit krystallinisch und wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Weingeist und Aether gereinigt. — Das Benzophenon krystallisirt in farblosen rhombischen Prismen, schmilzt bei 46°, siedet bei 315°, riecht angenehm dem Benzoeäther ähnlich, löst sich nicht in Wasser, ziemlich leicht in Weingeist und sehr leicht in Aether. Schwefelsäure und Salpetersäure lösen es in der Kälte, Wasser scheidet es unverändert wieder ab, rauchende Salpetersäure verwandelt es in der Wärme in Binitrobenzophenon. Mit Natronkalk auf 260° erhitzt zerlegt sich das Benzophenon in Benzol und Benzoesäure:

$$Є_{13}H_{10}Θ + H_2Θ = Є_7H_6Θ_2 + Є_6H_6.$$

Das Binitrobenzophenon, $Є_{13}H_8(NΘ_2)_2Θ$, welches sich bei Behandlung des Benzophenons mit rauchender Salpetersäure als Oel abscheidet, fällt aus der ätherischen Lösung als schwach gelbes, krystallinisches Pulver nieder; von Schwefelammonium wird es in Flavin verwandelt.

Flavin, $Є_{13}H_{12}N_2Θ \left(\left.\begin{array}{r}Є_{13}H_8Θ\\H_2\\H_2\end{array}\right\}N_2\right)$ (Chancel und Laurent, Ann. 72, 281). — Binitrobenzophenon wird in der Aetherweingeistlösung mit Schwefelammonium behandelt, das gebildete Flavin in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak wieder gefällt. — Das Flavin bildet schöne farblose oder schwach gelbliche Nadeln, löst sich in Weingeist und Aether, nicht in Wasser und liefert mit Kali erhitzt ein basisch reagirendes Oel. — Salzsaures Flavin krystallisirt in langen Blättern, die sich leicht in Wasser lösen und bei der Destillation zersetzen. Platinchlorid bringt in der Lösung einen gelben, pulverigen Niederschlag hervor: $Є_{13}H_{12}N_2Θ, 2HCl, 2PtCl_2$ (bei 150° getrocknet).

Benzoylmethylür, $\left.\begin{array}{r}Є_7H_5Θ\\ЄH_3\end{array}\right\}$ (Friedel, Ann. 108, 123). — Ein Gemenge gleicher Aequivalente benzoesauren und essigsauren Calciums wird destillirt und aus dem Destillat durch fractionirte Destillation das Benzoylmethylür abgeschieden. — Fast farblose, dem Bittermandelöl ähnlich riechende Flüssigkeit, die bei + 14° zu grossen Krystallblättern erstarrt, bei 198° siedet und bei + 15° das spec. Gew. 1,032 besitzt.

Benzoyläthylür, $\left.\begin{array}{r}Є_7H_5Θ\\Є_2H_5\end{array}\right\}$. — Diese Verbindung ist von Freund (Ann. 118, 20) und Kalle (Ann. 119, 165) nach einer von ihnen entdeckten Methode zur Darstellung der Acetone erhalten. Sie besteht darin, dass man die Zinkverbindungen der Alkoholradicale (§. 103) mit den Chlorüren der Säuren zusammenbringt:

$$\underset{\text{Zinkäthyl.}}{\left.\begin{array}{r}Є_2H_5\\Є_2H_5\end{array}\right\}(\overset{''}{Zn}_2)} + \underset{\text{Benzoylchlorür.}}{2\left.\begin{array}{r}Є_7H_5Θ\\Cl\end{array}\right\}} = \underset{\text{Benzoyläthylür.}}{2\left.\begin{array}{r}Є_7H_5Θ\\Є_2H_5\end{array}\right\}} + \underset{\text{Zinkchlorür.}}{2ZnCl.}$$

Man vermischt ätherische Lösungen von Benzoylchlorür und Zinkäthyl, entfernt nach beendigter Einwirkung den Aether im Wasserbade, vermischt mit

Wasser und destillirt das gefällte unreine Benzoyläthylür mit Wasserdämpfen über. — Es ist ein farbloses, stark lichtbrechendes, nach Benzoeäther riechendes Liquidum, das bei 210° siedet und sich nicht mit sauren schwefligsauren Alkalien vereinigt.

Alanine.

§. 456.

	Formel und Gewicht eines Moleculs.
Benzalanin (Benzaminsäure)...	$C_7H_7N\Theta_2$ 137
Tolalanin (Tolaminsäure).....	$C_8H_9N\Theta_2$ 151
Cumalanin (Cuminaminsäure)..	$C_{10}H_{13}N\Theta_2$ 179

Man hat diese Verbindungen auch Aminsäuren und Amidosäuren genannt, weil aber der erste Name Veranlassung geben könnte, sie den Aminsäuren der zweibasischen entsprechend zu halten, der zweite sie den Substitutionsproducten zuweisen würde, so ist hier der Name „Alanine" gewählt, weil es die den Alaninen der Fettsäuren correspondirenden Verbindungen sind.

Die Benzaminsäure ist nicht die Aminsäure der Benzoesäure, weil überhaupt die einbasischen Säuren keine Aminsäuren bilden können, weil ihr einatomiges Radical nicht die beiden Typen $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ und $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ zusammenhalten kann. — Die Benzaminsäure sehen wir auch nicht als Amidobenzoesäure, $\left.\begin{matrix}C_7H_4(NH_2)\\H\end{matrix}\right\}\Theta$, an, weil es nicht nothwendig ist, die Atomgruppe NH_2 als eine solche anzunehmen, die, wie z. B. $N\Theta_2$, den Wasserstoff substituirt; vielmehr lassen sich die Eigenschaften der sogenannten Amidoverbindungen viel besser erklären, wenn man sie auf einen anderen Typus bezieht, als die Verbindung, aus welcher sie entstanden sind. Z. B. $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\Theta_2\end{matrix}\right\}$, vom Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$ abgeleitet, wird von Schwefelammonium in Anilin verwandelt, das wir aber nicht wieder auf denselben Typus beziehen und $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\NH_2\end{matrix}\right\}$ schreiben, sondern dafür den anderen Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ wählen und ihm die Formel $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ geben.

Cahours (Ann. 103, 87; 107, 147; 109, 10) hat zuerst diese Verbindungen für die analogen des Glycocolls, Alanins u. s. w. erklärt; wie letztere sich zu Essigsäure, Propionsäure u. s. w. verhalten, so verhalten sich Benzalanin, Tolalanin und Cumalanin zu Benzoesäure, Toluylsäure und Cuminsäure: Sie besitzen denselben süssen Geschmack, verbinden sich ebenfalls mit Säuren und bilden mit den Metallen Salze,

zerlegen sich auch in Kohlensäure und eine Amidbasis in höherer Temperatur, lassen sich durch salpetrige Säuren in (der Milchsäure entsprechende) Säuren zerlegen und entstehen auf ganz ähnliche Weise.

Wie aus Chloressigsäure bei Einwirkung des Ammoniaks das Glycocoll entsteht:

$$\begin{array}{r}\mathrm{CH_2\,Cl}\}\\ \mathrm{C\Theta}\}\ \Theta\\ \mathrm{H}\}\end{array} + \mathrm{NH_3} = \begin{array}{r}\mathrm{H}\}\\ \mathrm{H}\}\ \mathrm{N}\\ \mathrm{CH_2}\}\\ \mathrm{C\Theta}\}\ \Theta\\ \mathrm{H}\}\end{array} + \mathrm{HCl},$$

Chloressigsäure. Glycocoll.

so bildet sich aus der Nitrobenzoesäure mit Schwefelammonium oder Eisenfeile und Essigsäure das Benzalanin:

$$\begin{array}{r}\mathrm{C_6H_4(N\Theta_2)}\}\\ \mathrm{C\Theta}\}\ \Theta\\ \mathrm{H}\}\end{array} + 6\mathrm{H} = \begin{array}{r}\mathrm{H}\}\\ \mathrm{H}\}\ \mathrm{N}\\ \mathrm{C_6H_4}\}\\ \mathrm{C\Theta}\}\ \Theta\\ \mathrm{H}\}\end{array} + 2\mathrm{H_2\Theta}.$$

Nitrobenzoesäure. Benzalanin.

Die in §. 159 gegebenen rationellen Formeln müssen daher auch für diese Alanine angenommen werden:

$$\begin{array}{r}\mathrm{H}\}\\ \mathrm{H}\}\ \mathrm{N}\\ \mathrm{C_6H_4}\}\\ \mathrm{C\Theta}\}\ \Theta\\ \mathrm{H}\}\end{array},\quad \begin{array}{r}\mathrm{H}\}\\ \mathrm{H}\}\ \mathrm{N}\\ \mathrm{C_7H_6}\}\\ \mathrm{C\Theta}\}\ \Theta\\ \mathrm{H}\}\end{array},\quad \begin{array}{r}\mathrm{H}\}\\ \mathrm{H}\}\ \mathrm{N}\\ \mathrm{C_9H_{10}}\}\\ \mathrm{C\Theta}\}\ \Theta\\ \mathrm{H}\}\end{array}.$$

Benzalanin. Tolalanin. Cumalanin.

Die Verbindungen mit Basen und Säuren erhalten die Formeln:

$$\begin{array}{r}\mathrm{H}\}\\ \mathrm{H}\}\ \mathrm{N}\\ \mathrm{C_6H_4}\}\\ \mathrm{C\Theta}\}\ \Theta\\ \mathrm{Ba}\}\end{array},\quad \begin{array}{r}\mathrm{H}\}\\ \mathrm{H}\}\ \mathrm{N,HCl}\\ \mathrm{C_6H_4}\}\\ \mathrm{C\Theta}\}\ \Theta\\ \mathrm{H}\}\end{array}.$$

Bariumverbindung des Benzalanins. Salzsaures Benzalanin.

Die Aether der Nitrosäuren werden durch Einwirkung reducirender Substanzen in die Methyl-, Aethyl- u. s. w. Verbindungen der Alanine übergeführt:

$$\begin{array}{r}\mathrm{C_6H_4(N\Theta_2)}\}\\ \mathrm{C\Theta}\}\ \Theta\\ \mathrm{C_2H_5}\}\end{array} + 6\mathrm{H} = \begin{array}{r}\mathrm{H}\}\\ \mathrm{H}\}\ \mathrm{N}\\ \mathrm{C_6H_4}\}\\ \mathrm{C\Theta}\}\ \Theta\\ \mathrm{C_2H_5}\}\end{array} + 2\mathrm{H_2\Theta},$$

Nitrobenzoesäure-Aethyläther. Aethyl-Benzalanin.

welche sich noch mit Säuren, aber nicht mehr mit Metallen verbinden:

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \\ C_6H_4 \end{matrix}\right\} N, HCl \qquad \left.\begin{matrix} C\Theta \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} \Theta$$

Salzsaures Aethyl-Benzalanin.

(Die Methyl-, Aethyl- u. s. w. Verbindungen der Alanine in der Gruppe der fetten Säuren sind noch unbekannt.)

Mit Ammoniak zersetzen sich diese Verbindungen unter Bildung eigenthümlicher Amide:

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \\ \overset{''}{C_6H_4} \end{matrix}\right\} N \;\; \left.\begin{matrix} \overset{''}{C}\Theta \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} \Theta + NH_3 = \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} N \;\; \left.\begin{matrix} C_6H_4 \\ C\Theta \end{matrix}\right\} \;\; \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} N \quad \left[\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N \\ \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} \\ \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N \end{matrix}\right] + C_2H_5\Theta.$$

Aethyl-Benzalanin. — Benzalanin-amid. — Typus.

Erhitzt man die Alanine mit Aetzkali auf 300⁰, so tritt Zerlegung in Kohlensäure und eine Amidbasis ein:

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \\ C_6H_4 \end{matrix}\right\} N \;\; \left.\begin{matrix} C\Theta \\ H \end{matrix}\right\} \Theta = C\Theta_2 + \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N.$$

Benzalanin. — Anilin.

Mit Braunstein und Schwefelsäure oder mit übermangansaurem Kalium oder mit Chlor in heisser wässriger Lösung behandelt entsteht aus ihnen wieder die aromatische Säure mit gleicher Anzahl Kohlenstoffatomen.

Salpetrige Säure verwandelt sie in Säuren, die zu den aromatischen Säuren in dem Verhältniss stehen, wie die Milchsäure zur Propionsäure:

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \\ C_6H_4 \end{matrix}\right\} N \;\; \left.\begin{matrix} C\Theta \\ H \end{matrix}\right\} \Theta + NH\Theta_2 = \left.\begin{matrix} H \\ C_6H_4 \\ C\Theta \end{matrix}\right\} \Theta \;\; \left.\begin{matrix} H \end{matrix}\right\} \Theta + 2N + H_2\Theta.$$

Benzalanin. — Benzlactinsäure, Oxybenzoesäure.

$$C_3H_6\Theta_2 : C_3H_6\Theta_3 = C_7H_6\Theta_2 : C_7H_6\Theta_3.$$

Propionsäure. — Milchsäure. — Benzoesäure. — Benzlactinsäure.

Wie man aus der Silberverbindung des Glycocolls durch Benzoylchlorür die Hippursäure darstellen kann, so liefern die Silberverbindungen dieser Alanine mit Benzoylchlorür analoge Verbindungen:

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\\C_6H_4\end{matrix}\right\}N\\\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\C_7H_5O\\C_6H_4\end{matrix}\right\}N\\\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right. + HCl.$$

Benzalanin. Benzoyl-chlorür. Benzoyl-Benz-alanin.

Acetylchlorid bildet nach derselben Gleichung Acetyl-Benzalanin (Acetoxy-benzaminsäure. Foster, Ann. 117, 165), das auch beim Erhitzen des Benzalanins mit Eisessig, sowie der Zinkverbindung des Benzalanins mit 2 Vol. Essigsäure oder äquivalenter Menge des salzsauren Benzalanins und essigsaurem Calcium entsteht und isomer mit der Hippursäure ist.

Mit 2 At. (1 Mol). Cyan vereinigen sich diese Alanine direct zu Verbindungen, die sich noch mit Metallen, aber nicht mehr mit Säuren vereinigen (Griess und Leibius, Ann. 13, 332):

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\\C_6H_4\end{matrix}\right\}N, 2Cy\\\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right. .$$

(Man kann annehmen, dass die beiden freien Verwandtschaftseinheiten des Stickstoffs, wie in der salzsauren Verbindung von HCl, hier durch 2 Cy gebunden werden. Wahrscheinlich können Verbindungen dargestellt werden, die für diese 2 Cy enthalten 2 Br. Vergl. §. 79.)

Die alkoholische Lösung dieser Alanine liefert bei Behandlung mit salpetriger Säure unter gleichzeitiger Bildung von Wasser eigenthümliche Verbindungen, die von Griess (Ann. 113, 334; 17, 1) untersucht sind. Lässt man salpetrige Säure sogleich in grossem Ueberschuss einwirken, indem man in zum Sieden erhitzten und vorher mit salpetriger Säure gesättigten Alkohol eine ebenfalls siedende Lösung des Alanins eingiesst, so wird die Säure oder eine isomerische erhalten, aus welcher das Alanin dargestellt wurde — aus Benzalanin die Salylsäure, aus Anisalanin die Anissäure —, nach der Gleichung:

$$C_7H_7NO_2 + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\NO_2\end{matrix}\right\} = C_7H_6O_2 + C_2H_4O + H_2O + 2N.$$

Salylsäure.

Lässt man aber auf die kalte alkoholische Lösung salpetrige Säure einwirken, so ist die Metamorphose eine andere.

Die aus dem Benzalanin entstehende Verbindung, Azobenzalanin (Diazobenzoe-Amidobenzoesäure von Griess genannt), deren empirische Formel $C_{14}H_{11}N_3O_4$ ist, entsteht nach der Gleichung:

$$2\left(\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\\C_6H_4\end{matrix}\right\}N\\\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right) + NHO_2 = C_{14}H_{11}N_3O_4 + 2H_2O.$$

Azobenzalanin.

Es hat hier wechselseitige Zersetzung stattgefunden, indem der Stickstoff die Stelle einer äquivalenten Menge Wasserstoff eingenommen hat. Da aber 1 untheilbares At. N an die Stelle von 3 At. H in zwei Molecüle der Verbindung getreten ist, so müssen diese beiden Molecüle jetzt zu einem einzigen zusammengehalten werden:

$$\begin{array}{ccc}
\begin{array}{l} H_2\Theta \\ \quad H_2 \\ \left.\begin{array}{l}H\\H\\H\end{array}\right\}N \\ , \\ \left.\begin{array}{l}H\\H\\H\end{array}\right\}N \\ \quad H_2 \\ H_2\Theta \end{array}
&
\begin{array}{l} \left.\begin{array}{r}H\\ Є''\Theta\end{array}\right\}\Theta \\ \left.\begin{array}{r}Є''\Theta \\ Є_6''H_4\end{array}\right\} \\ \left.\begin{array}{r}H\\H\end{array}\right\}N \\ , \\ \left.\begin{array}{r}H\\H\end{array}\right\}N \\ \left.\begin{array}{r}Є_6''H_4\\ Є''\Theta\end{array}\right\} \\ \left.\begin{array}{r}Є''\Theta\\H\end{array}\right\}\Theta \end{array}
&
\begin{array}{l} \left.\begin{array}{r}H\\ Є''\Theta\end{array}\right\}\Theta \\ \left.\begin{array}{r}Є''\Theta \\ Є_6''H_4\end{array}\right\} \\ \left.\begin{array}{r}H\\ N'''\end{array}\right\}N \\ \left.\begin{array}{r}N'''\\ Є_6''H_4\end{array}\right\}N \\ \left.\begin{array}{r}Є_6''H_4\\ Є''\Theta\end{array}\right\} \\ \left.\begin{array}{r}Є''\Theta\\H\end{array}\right\}\Theta \end{array}
\\
\text{Typus für 2 Mol. Benzalanin.} & \text{2 Mol. Benzalanin.} & \text{Azobenzalanin.}
\end{array}$$

Das Azobenzalanin verhält sich wie eine zweibasische Säure, weil sich noch beide At. H vorfinden, welche in den beiden Molecülen Benzalanin durch Metalle ersetzbar sind. Von Salzsäure wird sie unter Stickgasentwickelung in Benzalanin und Chlorbenzoesäure zerlegt:

$$\begin{array}{l} \left.\begin{array}{r}H\\ Є''\Theta\end{array}\right\}\Theta \\ \left.\begin{array}{r}Є''\Theta \\ Є_6H_4\end{array}\right\} \\ \left.\begin{array}{r}H\\ N'''\end{array}\right\}N \\ \left.\begin{array}{r}N'''\\ Є_6H_4\end{array}\right\}N \\ \left.\begin{array}{r}Є_6H_4\\ Є\Theta\end{array}\right\} \\ \left.\begin{array}{r}Є\Theta\\H\end{array}\right\}\Theta \end{array}
+ HCl =
\begin{array}{l} \left.\begin{array}{r}H\\ Є''\Theta\end{array}\right\}\Theta \\ \left.\begin{array}{r}Є''\Theta \\ Є_6''H_4\end{array}\right\} \\ \left.\begin{array}{r}Є_6''H_4\\H\\H\end{array}\right\}N \\ \text{Benzalanin.} \end{array}
+
\begin{array}{l} \left.\begin{array}{r}Cl\\ Є_6H_4\end{array}\right\} \\ \left.\begin{array}{r}Є_6H_4\\ Є\Theta\\H\end{array}\right\}\Theta \\ \text{Chlorbenzoesäure.} \end{array}
+
\begin{array}{l} 2N. \\ \text{1 Mol. Stickgas.} \end{array}$$

Beim Erhitzen für sich entwickelt sich 2 N, es bildet sich ein krystallinisches Sublimat von Amidobenzoesäure und es bleibt ein geschmolzener in Wasser unlöslicher, in Alkohol leicht löslicher saurer Rückstand; die Zersetzung erfolgt vielleicht nach der Gleichung:

$$\underset{}{Є_{14}H_{11}N_3\Theta_4} = \underset{\text{Benzalanin.}}{Є_7H_7N\Theta_2} + \underset{\text{Benzacrylsäure (?).}}{Є_7H_4\Theta_2} + N_2.$$

Beim Erhitzen mit Natronkalk erhält man nur $^1/_3$ des Stickstoffs als Ammoniak, weil zuerst die Zersetzung nach vorhergehender Gleichung erfolgt und bei stärkerem Erhitzen das Benzalanin vom Natronkalk zerlegt wird.

Den Alaninen schliessen sich andere Verbindungen an, die aus den Binitrosäuren mit Schwefelammonium oder Eisenfeile und Essigsäure dargestellt werden.

Ihre Formel ist:

$$\left.\begin{array}{r}H_2\\H_2\\H_2\end{array}\right\}N_2,\quad \left.\begin{array}{r}H\\H\end{array}\right\}\quad \left.\begin{array}{r}H\\H\end{array}\right\}\Theta \qquad\qquad \left.\begin{array}{r}H_2\\H_2\end{array}\right\}N_2,\quad \begin{array}{r}€_6\overset{'''}{H_3}\\ \left.\begin{array}{r}€\overset{''}{\Theta}\\H\end{array}\right\}\Theta\end{array}$$

Typus. Bibenzalanin (Biamidobenzoesäure).

und ihre Bildung geschieht nach der Gleichung:

$$\left.\begin{array}{r}€_6H_3(N\Theta_2)_2\\€\Theta\\H\end{array}\right\}\Theta + 12H = \left.\begin{array}{r}H_2\\H_2\\€_6\overset{'''}{H_3}\end{array}\right\}N_2\ \left.\begin{array}{r}€\overset{''}{\Theta}\\H\end{array}\right\}\Theta + 4H_2\Theta.$$

Binitrobenzoesäure. Bibenzalanin.

Nur das Bibenzalanin ist bis jetzt untersucht, welches sich nicht mehr mit Metallen, aber mit Säuren verbindet.

§. 457. Benzalanin, Benzaminsäure, Amidobenzoesäure, $\left.\begin{array}{r}H\\H\\€_6H_4\end{array}\right\}N\ \left.\begin{array}{r}€\Theta\\H\end{array}\right\}\Theta$. — Es wurde von Zinin (1845. Journ. f. prakt. Chem. 36, 103) bei Behandlung der Nitrobenzoesäure mit Schwefelammonium entdeckt und später von Chancel (Journ. f. prakt. Chem. 47, 148), Gerland (Ann. 86, 143; 91, 185), Voit (Ann. 99, 100), Cahours (Ann. 109, 12) und Griess (Ann. 113, 334; 117, 1) untersucht. — Die kalte Lösung der Nitrobenzoesäure in überschüssigem wässrigem Ammoniak wird mit Schwefelwasserstoff gesättigt, darauf filtrirt und mit Essigsäure das Filtrat übersättigt; die nach einiger Zeit abgeschiedene Benzaminsäure wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt. — In einer geräumigen Schale übergiesst man ein Gemenge von Nitrobenzoesäure und Eisenfeile mit Essigsäure, verdunstet im Wasserbade, digerirt die gepulverte trockne Masse mit Kalilauge, concentrirt die kalische Lösung und fällt mit Salzsäure die Benzaminsäure (Schiff, Ann. 101, 94). — Aus der unreinen Lösung einer Metallverbindung (Calciumverbindung) des Benzalanins fällt Zinkchlorid die körnige, in Wasser fast unlösliche Zinkverbindung, die mit Vortheil zur Reinigung des Benzalanins angewandt werden kann (Foster, Ann. 117, 166).

Durchsichtige Nadeln oder warzenförmige Krystallmassen, die beim Erhitzen schmelzen, weisse Nebel ausstossen und theilweise unzersetzt sublimiren; beim Erhitzen mit Platinschwamm oder Alkalien zerlegen sie sich in Kohlensäure und Anilin. In kaltem Wasser ist das Benzalanin nicht leicht, in heissem Wasser, Alkohol und Aether reichlich löslich; in wässriger Lösung zersetzt es sich beim Aufbewahren in eine braune harzige Substanz; sein Geschmack ist intensiv süss und säuerlich. Gewöhnliche Salpetersäure lässt es beim Kochen unverändert, rauchende verwandelt es in Pikrinsäure; in wässriger Lö-

sung wird es von salpetriger Säure in Benzlactinsäure und in weingeistiger in Azobenzalanin übergeführt. Beim Kochen mit Wasser und Braunstein oder übermangansaurem Kalium, oder bei Behandlung der heissen wässrigen Lösung mit Chlor entsteht Benzoesäure. Mit concentrirter Schwefelsäure bildet es unter Kohlensäureentwickelung Sulfanilsäure.

Das Benzalanin reagirt stark sauer und geht mit Basen und Säuren krystallisirende Verbindungen ein.

Barium-Benzalanin, $Є_7H_6BaNƟ_2$ (bei 100°). — Leicht lösliche, grosse röthlich gefärbte Prismen.

Calcium-Benzalanin, $Є_7H_6CaNƟ_2$ (bei 100°). — Leicht lösliche, feine weisse Nadeln, die an der Luft roth werden.

Silber-Benzalanin, $Є_7H_6AgNƟ_2$. — Weisser käsiger, bald krystallinisch werdender Niederschlag, aus heisser wässriger Lösung beim Erkalten in Schuppen krystallisirend.

Salzsaures Benzalanin, $Є_7H_7NƟ_2, HCl$. — Dünne farblose Prismen, die aus der Lösung der Benzaminsäure in wenig Salzsäure durch überschüssige concentrirte Salzsäure abgeschieden werden; in reinem Wasser und in Alkohol sind sie ziemlich löslich. Aus der mit Platinchlorid vermischten alkoholischen Lösung setzen sich bei langsamem Verdunsten goldgelbe Nadeln oder braune warzenförmige Krystalle ab, die $Є_7H_7NƟ_2, HCl, PtCl_2$ zusammengesetzt sind.

Salpetersaures Benzalanin, $Є_7H_7NƟ_2, NHƟ_3$. — Dünne, in Wasser und Weingeist leicht lösliche Blättchen.

Schwefelsaures Benzalanin, $2(Є_7H_7NƟ_2), ꞨH_2Ɵ_4 + 2H_2Ɵ$. — Setzt sich aus der Lösung der trocknen Benzaminsäure in heisser Schwefelsäure beim Erkalten in glänzenden Nadeln ab und kann aus heissem Wasser oder Weingeist umkrystallisirt werden.

Cyan-Benzalanin, $Є_7H_7NƟ_2, Cy_2$. — Durch die kalt gesättigte Lösung des Benzalanins leitet man Cyangas, wobei sich die Flüssigkeit unter Wärmeentwickelung gelb färbt und nach einiger Zeit einen gelben krystallinischen Niederschlag absetzt. — In Wasser ist das Cyan-Benzalanin nicht, in Weingeist und Aether kaum löslich. Mit Metallen geht es Verbindungen ein. Von starker Salzsäure und von Salpetersäure wird es zersetzt (Griess und Leibius, l. c.).

Aethyl-Benzalanin, $\left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} N \\ \left.\begin{matrix} ЄƟ \\ Є_6H_4 \end{matrix}\right\} \\ \left.\begin{matrix} Є_2H_5 \end{matrix}\right\} Ɵ \end{matrix}\right.$. — Es wird nach Cahours (l. c. Chancel, Ann. 76, 291) aus dem Nitrobenzoesäure-Aethyläther und Schwefelammonium gewonnen. Man kocht mit Salzsäure und fällt aus der Lösung mit überschüssigem Ammoniak die Aethylverbindung, die nach dem Waschen mit Wasser über Schwefelsäure getrocknet wird. — Farbloses, wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösliches Oel; beim Kochen mit Kalilauge wird es in Benzalanin und Alkohol, von wässrigem Ammoniak allmälig in Benzalaninamid verwandelt. Es vereinigt sich nicht mit Alkalien, dagegen mit Säuren. — Die Salzsäureverbindung, $Є_7H_6(Є_2H_5)NƟ_2, HCl$, krystallisirt aus heissem Alkohol in schönen Prismen; mit Platinchlorid bildet sie eine in orangefarbenen Nadeln krystallisirende Verbindung, $Є_7H_6(Є_2H_5)NƟ_2, HCl, PtCl_2$. — Das Aethyl-Benzalanin vereinigt sich mit Cyan.

Methyl-Benzalanin ist gleichfalls ölförmig und besitzt ähnliche Eigenschaften.

Benzalaninamid, $\left.\begin{matrix}H_2\\ C_6H_4\\ CO\\ H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\ \\ N\end{matrix} + H_2O$. — Von Chancel 1849 (Ann. 72, 276) entdeckt und für Phenylharnstoff gehalten. — Eine Lösung von Nitrobenzamid in kochendem Wasser wird mit Schwefelammonium vermischt, nach 24 Stunden filtrirt, im Wasserbade verdunstet und der Rückstand aus heissem Wasser umkrystallisirt. — In Wasser, Alkohol und Aether lösliche schöne durchsichtige Prismen, von schwach gelblicher Farbe, die bei 72° schmelzen, bei 100° bis 120° das Krystallwasser verlieren, dann erst über 100° wieder schmelzen; bei starkem Erhitzen tritt Zersetzung ein; die alkoholische und ätherische Lösung zersetzen sich bald an der Luft. — Beim Erwärmen mit Natronkalk tritt die Hälfte des Stickstoffs als Ammoniak auf, der Rückstand besteht aus der Natriumverbindung des Benzalanins und zerfällt in höherer Temperatur in Anilin und Kohlensäure; concentrirte Schwefelsäure verwandelt das Benzalaninamid unter Kohlensäureentwickelung in Sulfanilsäure und schwefelsaures Ammonium. — Salpetersaures Benzalaninamid, $C_7H_8N_2O, NHO_3$, besteht aus schwer löslichen, warzigen Krystallen. — Salzsaures Benzalaninamid, $C_7H_8N_2O, HCl$, krystallisirt in kleinen strahlenförmig gruppirten Nadeln und giebt mit Platinchlorid eine in langen, orangefarbenen Nadeln krystallisirende Verbindung, $C_7H_8N_2O, HCl, PtCl_2$.

Azobenzalanin (Diazobenzoesäure-Amidobenzoesäure), $C_{14}H_{11}N_3O_4$ (P. Griess, Ann. 113, 334; 117, 1). — In die kalt gesättigte alkoholische Lösung des Benzalanins wird unter Abkühlung salpetrige Säure geleitet, bis sich die Menge des abgeschiedenen orangegelben, krystallinischen Körpers nicht mehr vermehrt, den man dann auf einem Filter mit warmem Alkohol auswäscht. — Oder man sättigt Alkohol in der Kälte mit salpetriger Säure, vermischt mit einer alkoholischen Lösung von Benzalanin und erwärmt auf 30°, worauf sich sogleich das Azobenzalanin in gelben mikroskopischen Nadeln abscheidet. — Es bildet orangegelbe kleine Prismen oder Körner ohne Geruch und Geschmack, die in Wasser, Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform fast unlöslich sind, sich gegen 180° unter Verpuffung zerlegen und von Säuren zersetzt werden. Das Azobenzalanin treibt die Kohlensäure aus und bildet Salze, in welchen 2 At. H durch eine äquivalente Menge Metall ersetzt sind.

Die Kaliumverbindung, $C_{14}H_9K_2N_3O_4$, krystallisirt beim Auflösen eines Molecüls des Azobenzalanins in einer 60° bis 90° warmen Lösung eines Molecüls kohlensauren Kaliums beim Erkalten in gelblichweissen Krystallen, die Mutterlauge färbt sich beim Abdampfen braunroth unter Entwickelung von Kohlensäure und Stickgas; es kann auch aus der Lösung des Azobenzalanins in einem grossen Ueberschuss von wässrigem kohlensaurem Kalium beim Erkalten der auf 80° erwärmten Lösung und ohne Zersetzung beim Abdampfen der Mutterlauge gewonnen werden. Aus heissem Wasser krystallisirt es in gelblichweissen, warzenförmigen Krystallen, löst sich leicht in heissem Wasser, kaum in starkem Alkohol und Aether, schwer in einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Kalium; es verliert bei 160° Nichts am Gewichte und verpufft in höherer Temperatur. — Das Bariumsalz, $C_{14}H_9Ba_2N_3O_4$, ist ein gelblichweisser, krystallinischer Niederschlag. — Das Silbersalz, $C_{14}H_9Ba_2N_3O_4$, fällt als grünlichgelbe, gelatinöse Masse.

Aethyl-Azobenzalanin, $C_{14}H_9(C_2H_5)_2N_3O_4$. — In die alkoholische Lösung des Aethylbenzalanins wird salpetrige Säure geleitet. — Die neue Verbindung scheidet sich in gelben Krystallen aus und krystallisirt aus kochendem Alkohol in haarfeinen, goldgelben Nadeln, löst sich nicht in Wasser, ziemlich leicht in kochendem Alkohol und Aether, schmilzt bei 144° und wird sehr langsam in niedriger Temperatur wieder fest. Sie löst sich in verdünnter Säure und wird von Ammoniak aus der Lösung wieder gefällt.

Die Methylverbindung, $C_{14}H_9(CH_3)_2N_3O_4$, bildet gelbe krystallinische Kugeln oder stumpfe lanzettförmige Krystalle und schmilzt bei 160°.

Die Zersetzung des Azobenzalanins beim Erhitzen für sich und mit Natronkalk (wobei nur ein Drittel des Stickstoffs als Ammoniak erhalten wird) ist schon §. 456 erwähnt.

Beim Erwärmen mit Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure zerlegt es sich unter Stickgasentwickelung in Benzalanin und Chlor- oder Jodbenzoesäure. Auch Jodäthyl und Bromäthyl bewirken eine Zersetzung unter Stickgasentwickelung.

Uebergiesst man das Azobenzalanin mit flüssigem Brom, so tritt sehr heftige Zersetzung ein, wobei sich Stickgas und Bromwasserstoff entwickeln und braunes, leicht schmelzbares Harz bleibt; letzteres ist beinahe unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und alkalischen Flüssigkeiten und wird aus letzteren durch Säuren wieder unverändert gefällt. Lässt man Brom auf das in Wasser vertheilte Azobenzalanin einwirken, so tritt dasselbe Harz in geringer Menge auf, zugleich bekommt man aber ein Säuregemisch, aus welchem Brom- und Tribrombenzoesäure isolirt sind.

Chlor verhält sich wie Brom.

Jod wirkt im trocknen Zustande nicht auf die Säure ein. Bei Gegenwart von Wasser wird Stickgas entwickelt, es bildet sich ein in Wasser fast unlöslicher Körper, Jodbenzlactinsäure, und in Lösung befindet sich Benzalanin:

$$C_{14}H_{11}N_3O_4 + J_2 + H_2O = \underset{\text{Jodbenzlactinsäure.}}{C_7H_5JO_3} + \underset{\text{Jodwasserstoff-Benzalanin.}}{C_7H_7NO_2, HJ} + N_2.$$

Jod und Brom bewirken bei Gegenwart von Alkohol andere Zersetzungen.

Rauchende Salpetersäure zersetzt das Azobenzalanin unter Feuererscheinung; beim Erwärmen mit gewöhnlicher concentrirter Säure löst sich Anfangs Alles zu einer röthlichen Flüssigkeit, dann erfolgt stürmische Reaction und beim Verdunsten im Wasserbade bleibt ein saurer Syrup, der Trinitrobenzylensäure, $C_7H_3(NO_2)_3O_3$, enthält (siehe unten).

Beim Einleiten von salpetriger Säure in kochendes Wasser, in welchem Azobenzalanin vertheilt ist, löst sich Alles unter Stickgasentwickelung zu einer rothen Flüssigkeit und beim Erkalten scheidet sich Nitrobenzlactinsäure ab; letztere bildet sich wahrscheinlich aus zuerst entstehender Benzlactinsäure:

$$C_{14}H_{11}N_3O_4 + NHO_2 = \underset{\text{Benzlactinsäure.}}{2\,C_7H_6O_3} + 4N.$$

In der Mutterlauge findet sich eine zweite, süsslich schmeckende und in allen Lösungsmitteln sehr leicht lösliche Säure, die noch nicht näher untersucht ist.

Wird die Säure statt in Wasser in Alkohol vertheilt, so zeigen sich beim Einleiten der salpetrigen Säure zuerst dieselben Erscheinungen und beim Abdampfen der Lösung bleibt ein rothbrauner grösstentheils aus Salylsäure bestehender Rückstand:

$$C_{14}H_{11}N_3O_4 + \underset{\text{Aethylnitrit.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\ NO_2\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Weingeist.}}{C_2H_6O} = \underset{\text{Salylsäure.}}{2\,C_7H_6O_2} + \underset{\text{Aldehyd.}}{2\,C_2H_4O} + H_2O + 4N.$$

Das Azobenzalanin entwickelt beim Erwärmen in alkalischer Lösung Stickgas; beim Abdampfen der ammoniakalischen Lösung färbt sich dieselbe braun und Salzsäure fällt einen rothen amorphen Körper, während Benzalanin in Lösung bleibt. Der rothe amorphe Körper ist unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Weingeist und scheint $C_{14}H_{10}O_5$ zusammengesetzt zu sein; die Zersetzung könnte dann nach der Gleichung erfolgen:

$$2\,C_{14}H_{11}N_3O_4 + H_2O = \underset{\text{Rother Körper.}}{C_{14}H_{10}O_5} + \underset{\text{Benzalanin.}}{2\,C_7H_7NO_2} + 4N.$$

§. 458. **Bibenzalanin** (**Bibenzaminsäure**, **Biamidobenzoesäure**) $\left.\begin{matrix}H_2\\ H_2\\ C_6H_3\\ CO\\ H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N_2\\ \\ O\end{matrix}$ (Voit, Ann. 99, 106). — Es entsteht bei Behandlung der heissen ammoniakalischen Lösung der Binitrobenzoesäure mit Schwefelwasserstoff und wird aus der vom Schwefel filtrirten und eingeengten Lösung durch Salzsäure als salzsaures Bibenzalanin gefällt. Reines Bibenzalanin gewinnt man aus der Schwefelsäureverbindung durch Digestion mit kohlensaurem Barium und Verdunsten des Filtrats. — Es krystallisirt in grünlich gefärbten kleinen Spiessen, die sich in Wasser, Weingeist und Aether leicht lösen, ohne Geschmack und Reaction auf Pflanzenfarben sind und bei etwa 195° unter Schwärzung schmelzen. Das Bibenzalanin geht nicht mit Basen, dagegen mit Säuren Verbindungen ein. — Salzsaures Bibenzalanin, $C_7H_8N_2O_2, 2\,HCl$. Die Lösung des Bibenzalanins in wenig Wasser wird mit concentrirter Salzsäure vermischt. Weisse, in Wasser, Weingeist und Aether lösliche Nadeln, die beim Erhitzen schmelzen und sich unter Salmiakentwickelung zersetzen. Die mit Platinchlorid vermischte Lösung liefert beim langsamen Verdunsten braun gefärbte Krystallkrusten, $C_7H_8N_2O_2, 2\,HCl, PtCl_2$. — Schwefelsaures Bibenzalanin:

$$C_7H_8N_2O_2, SH_2O_4.$$

Tafeln und Blätter, die sich leicht in Wasser, weniger in Weingeist lösen; die Lösungen sind leicht zersetzbar und erscheinen im durchfallenden Lichte bräunlichgelb, im reflectirten grün.

§. 459. Tolalanin, Toluaminsäure, Amidotoluylsäure, $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\\\overset{''}{Є_7H_6}\end{matrix}\right\}N\\\left.\begin{matrix}\overset{''}{ЄΘ}\\H\end{matrix}\right\}Θ\end{matrix}\right.$ (Cahours, Ann. 109, 17). — Die salzsaure Verbindung, $Є_8H_9NΘ_2HCl$, scheidet sich aus der heissen wässrigen Lösung in kleinen perlmutterartigen Nadeln ab, die in Weingeist löslicher als in Wasser sind und mit Platinchlorid rothbraune Nadeln von der Zusammensetzung $Є_8H_9NΘ_2, HCl, PtCl_2$ bilden.

Die weingeistige Lösung des Tolalanins liefert mit salpetriger Säure Azotolalanin.

Azotolalanin (Diazotoluyl-Amidotoluylsäure), $Є_{16}H_{15}N_3Θ_4$ (P. Griess, Ann. 117, 58). — Die Darstellung geschieht genau so, wie beim Benzalanin beschrieben ist. — Gelbe mikroskopische Prismen, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, beim Erhitzen verpuffend und dem Azobenzalanin correspondirende Salze bildend. Die Zersetzungen mit Alkalien, Säuren u. s. w. entsprechen vollkommen den Zersetzungen des Azobenzalanins.

Cumalanin, Cuminaminsäure, Amidocuminsäure, $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\\\overset{''}{Є_9H_{10}}\end{matrix}\right\}N\\\left.\begin{matrix}\overset{''}{ЄΘ}\\H\end{matrix}\right\}Θ\end{matrix}\right.$ (Boullet, Compt. rend. 43, 399. Cahours, Ann. 103, 87; 109, 10). — Es wird aus Nitrocuminsäure durch Reduction mit Schwefelammonium oder mit Eisenfeile und Essigsäure dargestellt. — Farblose oder schwachgelbe tafelförmige Krystalle, die wenig in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser, in Alkohol und Aether löslich sind. — Bei der Destillation mit Aetzbaryt oder Kalihydrat zerlegt sich das Cumalanin in Kohlensäure und Cumidin, von Stickoxyd wird es in salpetersaurer Lösung in Cumolactinsäure verwandelt und (nach Griess, Ann. 13, 336; 117, 62) beim Behandeln seiner weingeistigen Lösung mit salpetriger Säure liefert es Azocumalanin, $Є_{20}H_{23}N_3Θ_4$, welches in gelben, mikroskopischen Prismen oder Blättchen krystallisirt und sich schon beim Kochen mit Alkohol unter Stickgasentwickelung zersetzt.

Salzsaures Cumalanin, $Є_{10}H_{13}NΘ_2HCl$. — Cumalanin wird in einem Gemenge von Salzsäure und Weingeist aufgelöst, beim Verdunsten krystallisiren glänzende zarte Nadeln, die sich in Wasser lösen, von Salzsäure aus dieser Lösung gefällt werden. Mit Platinchlorid bildet es eine in röthlichen langen Nadeln krystallisirende Verbindung: $Є_{10}H_{13}NΘ_2, HCl, PtCl_2$. — Schwefelsaures Cumalanin, $2Є_{10}H_{13}NΘ_2, SH_2Θ_4$. Dünne weisse, seideglänzende Nadeln, wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich.

Aethyl-Cumalanin, $Є_{10}H_{12}(Є_2H_5)NΘ_2$. — Nitrocuminsäure-Aethyläther wird mit Schwefelammonium behandelt und die beim Verdunsten sich abscheidende ölige Substanz durch wiederholtes Auflösen in Weingeist und Fällen mit Wasser gereinigt. — Schweres Oel, das mit Säuren leicht lösliche, krystallisirende Verbindungen bildet.

Aus der Binitrocuminsäure entsteht bei Behandlung mit Eisenfeile und Essigsäure krystallisirendes Bicumalanin.

§. 460. Lactinsäuren. — Diese Säuren verhalten sich zu den aromatischen Säuren, wie Glycolsäure, Milchsäure u. s. w. zu den fetten Säuren. Ihre rationelle Formel ist demnach:

$$\left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\}\Theta \qquad \left.\begin{array}{r}H\\ \text{€}_6''H_4\end{array}\right\}\Theta$$
$$\left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\} \;, \qquad \left.\begin{array}{r}\text{€}_6''H_4\\ \text{€}''\Theta\end{array}\right\} \;.$$
$$\left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\}\Theta \qquad \left.\begin{array}{r}\text{€}''\Theta\\ H\end{array}\right\}\Theta$$

Typus. Benzlactinsäure.

Für ihre Darstellung ist bis jetzt nur eine Methode bekannt, nämlich Behandlung der Alanine (§. 456) in wässriger Lösung mit salpetriger Säure.

Benzlactinsäure, Oxybenzoesäure, $\left.\begin{array}{r}H\\ \text{€}_6''H_4\end{array}\right\}\Theta \; \left.\begin{array}{r}\text{€}''\Theta\\ H\end{array}\right\}\Theta$ (Gerland, Ann. 86, 149; 91, 189). — Durch die heisse wässrige Lösung des Benzalanins wird salpetrige Säure geleitet, bis eine klare, roth gefärbte Flüssigkeit entstanden ist; beim Erkalten scheidet sich gefärbte Benzlactinsäure ab, die man durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle reinigt. — Eine kalte Lösung des Benzalanins setzt beim Einleiten der salpetrigen Säure zuerst ein gefärbtes Harz ab, das aber wieder verschwindet und unter Stickgasentwickelung in Benzlactinsäure übergeht. — Aus heissem Wasser oder Alkohol fällt die Benzlactinsäure als weisser krystallinischer Niederschlag; sie schmilzt in höherer Temperatur und verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen beim Kochen ihrer wässrigen Lösung; beim raschen Erhitzen zerfällt sie zum Theil in Kohlensäure und Phenylalkohol, vollständig tritt diese Zerlegung bei der Destillation mit Kalihydrat ein. In Wasser und Alkohol ist sie in der Kälte wenig, in der Siedhitze leicht löslich. — Mit Eisenchlorid giebt sie nicht die Reaction der isomeren Salicylsäure. — Die Salze mit den Metallen der Alkalien sind leicht, mit den der alkalischen Erden schwer und mit den schweren Metallen nicht löslich in Wasser. Von Salpetersäure wird die Benzlactinsäure viel leichter verändert, als die Benzoesäure. Es entsteht zuerst Nitrobenzlactinsäure, $\text{€}_7 H_5 (N\Theta_2)\Theta_3$, die in schönen gelben Krystallen des rhombischen Systems anschiesst und mit Kalium ein in kaltem Wasser schwer lösliches, in goldgelben Nadeln krystallisirendes Salz, $\text{€}_7 H_4 K (N\Theta_2)\Theta_3$, bildet. Schwefelammonium zersetzt die Nitrobenzlactinsäure unter Abscheidung von Schwefel. Wird sie mit starker Salpetersäure behandelt, so entstehen Binitro- und Trinitrobenzlactinsäure. Griess (Ann. 117, 31) erhielt beim Einleiten von salpetriger Säure in kochendes Wasser, in welchem Azobenzalanin vertheilt war, Nitrobenzlactinsäure. Dieselbe Verbindung mit Jod behandelt (Ann. 117, 26) gab Jodbenzlactinsäure, $\text{€}_7 H_5 J\Theta_3$ (§. 457). Diese scheidet sich beim Eintragen von Jod in das in Was-

ser vertheilte Azobenzalanin krystallinisch ab und wird durch Behandeln mit Thierkohle in alkoholischer Lösung und Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether gereinigt. Sie besteht aus langen, schmalen, fast farblosen Blättern, sublimirt bei gelindem Erwärmen und stösst bei raschem Erhitzen Joddämpfe aus.

Vielleicht ist die Trinitrooxybenzylensäure, $C_7H_3(NO_2)_3O_3$, welche Griess (Ann. 117, 28) beim Erwärmen des Azobenzalanins mit Salpetersäure darstellte, nichts Anderes als Trinitrobenzlactinsäure. — Die im Wasserbade zum Syrup verdunstete Lösung des Azobenzalanins in concentrirter Salpetersäure wird in Wasser gelöst, mit überschüssigem Barytwasser vermischt, vom rothen harzigen Niederschlag abfiltrirt, mit Kohlensäure vom überschüssigen Baryt befreit und im Wasserbade bis zum Erscheinen einer Krystallhaut verdunstet. Das herauskrystallisirende Bariumsalz wird mit Schwefelsäure zerlegt und die filtrirte Lösung zur Krystallisation verdunstet. — Die Trinitrobenzlactinsäure krystallisirt in schwachgelben rhombischen Prismen, löst sich leicht in Wasser, Weingeist und Aether, schmeckt bitter, schmilzt beim Erwärmen und verpufft bei gesteigerter Temperatur, wird von Schwefelammonium unter Abscheidung von Schwefel reducirt und bildet mit den Metallen gut krystallisirende Salze.

Das Bariumsalz, $C_7HBa_2(NO_2)_3O_3 + 3H_2O$, krystallisirt in dicken, strahlenförmig gruppirten Nadeln, löst sich nicht in Alkohol und Aether und explodirt beim Erhitzen mit Heftigkeit. — Das Silbersalz, $C_7HAg_2(NO_2)_3O_3$, bildet gelbe, kugelige, in Wasser ziemlich lösliche Krystalle.

Cumolactinsäure, Oxycuminsäure, $\begin{array}{r}\left.\begin{array}{r} H \\ C_9\overset{''}{H}_{10} \end{array}\right\}O \\ \left.\begin{array}{r} \overset{''}{C}O \\ H \end{array}\right\}O \end{array}$ (Cahours, Ann. 109, 20). — Durch die Lösung des Cumalanins in Salpetersäure wird anhaltend salpetrige Säure geleitet. — Bräunlichgelbe (?) Prismen, wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser und noch mehr in kochendem Alkohol löslich.

§. 461. Phenoxacetsäure, $C_8H_8O_3$ (Heintz, Centralbl. 1859, 862; 1860, 214). — Bei Einwirkung der Natriumalkoholate auf Monochloressigsäure entstehen Säuren nach der Gleichung:

$$\left.\begin{array}{r} Cl \\ C_2\overset{''}{H}_2O \\ H \end{array}\right\}O + \left.\begin{array}{r} CH_3 \\ Na \end{array}\right\}O = \begin{array}{r}\left.\begin{array}{r} CH_3 \\ C_2\overset{''}{H}_2O \end{array}\right\}O \\ \left.\begin{array}{r} \\ H \end{array}\right\}O \end{array} + NaCl,$$

Chloressigsäure. — Natriummethylat. — Methoxacetsäure.

$$\left.\begin{array}{r} Cl \\ C_2H_2O \\ H \end{array}\right\}O + \left.\begin{array}{r} C_6H_5 \\ Na \end{array}\right\}O = \begin{array}{r}\left.\begin{array}{r} C_6H_5 \\ C_2H_2O \end{array}\right\}O \\ \left.\begin{array}{r} \\ H \end{array}\right\}O \end{array} + NaCl.$$

Chloressigsäure. — Natriumphenylat. — Phenoxacetsäure.

Diese Metamorphose hat die grösste Aehnlichkeit mit der der Milchsäure (§. 157) bei Behandlung der gechlorten Fettsäuren mit Alkalien:

$$\underset{\text{Chloressigsäure.}}{\left.\begin{matrix}Cl\\ \mathit{\Theta}_2\overset{\prime\prime}{H}_2\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta} + \left.\begin{matrix}Na\\ H\end{matrix}\right\}\Theta = \underset{\text{Glycolsäure.}}{\left.\begin{matrix}H\\ \mathit{\Theta}_2\overset{\prime\prime}{H}_2\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta\\ \Theta\end{matrix}} + NaCl.$$

Die neuen Säuren sind isomerisch mit den Milchsäuren, z. B. Methoxacetsäure mit Milchsäure; die Verschiedenheit ihrer Constitution zeigen die rationellen Formeln:

$$\underset{\text{Milchsäure.}}{\left.\begin{matrix}H\\ \overset{\prime\prime}{\mathit{\Theta}\Theta}\\ \mathit{\Theta}_2H_4\\ H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta\\ \Theta\end{matrix}}, \quad \underset{\text{Methoxacetsäure.}}{\left.\begin{matrix}\mathit{\Theta}H_3\\ \overset{\prime\prime}{\mathit{\Theta}\Theta}\\ \mathit{\Theta}\overset{\prime\prime}{H}_2\\ H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta\\ \Theta\end{matrix}}.$$

Natriumphenylat und Chloressigsäure erhitzt man längere Zeit auf 150°, löst das Product nach dem Erkalten in Wasser, entfernt aus der Lösung durch Verdunsten im Wasserbade den überschüssigen Phenylalkohol, fällt aus derselben mit Salzsäure die Phenoxacetsäure, löst den öligen Niederschlag in heissem Wasser und setzt die auf 20° bis 25° abgekühlte und wieder filtrirte Flüssigkeit einer niedrigen Temperatur aus, worauf die Phenyloxacetsäure in langen, dünnen Nadeln herauskrystallisirt. — Man kann die unreine Phenoxacetsäure auch in das Natriumsalz verwandeln, dieses aus heissem Weingeist umkrystallisiren und dann die Säure abscheiden.

Die Phenoxacetsäure schmilzt schon in der Sonnenwärme, verflüchtigt sich schon im Wasserbade und kann zuweilen bei guter Kühlung in langen Krystallen sublimirt erhalten werden. In kaltem Wasser ist sie schwer (in etwa 100 Th.), in heissem leichter, in Weingeist und Aether sehr leicht löslich.

Das Natriumsalz, $2(\mathit{\Theta}_8H_7Na\Theta_3) + H_2\Theta$, krystallisirt in langen, sehr zarten Nadeln, die sich leicht in Wasser und heissem Weingeist, schwer in kaltem Weingeist lösen. — Das Bariumsalz, $2(\mathit{\Theta}_8H_7Ba\Theta_3) + 3H_2\Theta$, ist in kaltem Wasser schwer löslich und bildet grosse perlmutterglänzende Blätter. — Das Silbersalz, $\mathit{\Theta}_8H_7Ag\Theta_3$, besteht aus kleinen, strahlig gruppirten Krystallen, die sich schwer in kaltem Wasser lösen.

Hippursäure und ihre Homologen.

§. 462.

	Formel und Gewicht eines Molecüls.	Schmelzpunkt.	Specifisches Gewicht.
Hippursäure (Benzursäure). .	$\left.\begin{matrix}\mathit{\Theta}_9H_8N\Theta_2\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$ 179		1,308
Tolursäure.	$\left.\begin{matrix}\mathit{\Theta}_{10}H_{10}N\Theta_2\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$ 193	160° bis 165°	
Cuminursäure	$\left.\begin{matrix}\mathit{\Theta}_{12}H_{14}N\Theta_2\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$ 221		

Diese Säuren stehen in naher Beziehung zu den Alaninen. Sie sind nämlich zu betrachten als Glycocoll (Formalanin), in welchem 1 At. H substituirt ist durch das Radical einer aromatischen Säure. Ihre rationellen Formeln sind demzufolge:

$$\begin{array}{c} \begin{array}{r} \left.\begin{array}{r} \mathrm{H} \\ \text{Є}_7\mathrm{H}_5\Theta \\ \text{Є}\Theta \end{array}\right\} \mathrm{N} \\ \left.\begin{array}{r} \text{Є}\mathrm{H}_2 \\ \mathrm{H} \end{array}\right\} \Theta \end{array} \\ \text{Hippursäure.} \end{array}, \quad \begin{array}{c} \begin{array}{r} \left.\begin{array}{r} \mathrm{H} \\ \text{Є}_8\mathrm{H}_7\Theta \\ \text{Є}\Theta \end{array}\right\} \mathrm{N} \\ \left.\begin{array}{r} \text{Є}\mathrm{H}_2 \\ \mathrm{H} \end{array}\right\} \Theta \end{array} \\ \text{Tolursäure.} \end{array}, \quad \begin{array}{c} \begin{array}{r} \left.\begin{array}{r} \mathrm{H} \\ \text{Є}_{10}\mathrm{H}_{11}\Theta \\ \text{Є}\Theta \end{array}\right\} \mathrm{N} \\ \left.\begin{array}{r} \text{Є}\mathrm{H}_2 \\ \mathrm{H} \end{array}\right\} \Theta \end{array} \\ \text{Cuminursäure.} \end{array}.$$

Wirklich lassen sich aus dem Glycocoll und den Chlorüren der aromatischen Säuren diese Verbindungen darstellen:

$$\begin{array}{c} \begin{array}{r} \left.\begin{array}{r} \mathrm{H} \\ \mathrm{H} \\ \text{Є}\Theta \end{array}\right\} \mathrm{N} \\ \left.\begin{array}{r} \text{Є}\mathrm{H}_2 \\ \mathrm{H} \end{array}\right\} \Theta \end{array} \\ \text{Glycocoll.} \end{array} + \begin{array}{c} \left.\begin{array}{r} \text{Є}_7\mathrm{H}_5\Theta \\ \mathrm{Cl} \end{array}\right\} \\ \text{Benzoyl-} \\ \text{chlorür.} \end{array} = \begin{array}{c} \begin{array}{r} \left.\begin{array}{r} \mathrm{H} \\ \text{Є}_7\mathrm{H}_5\Theta \\ \text{Є}\Theta \end{array}\right\} \mathrm{N} \\ \left.\begin{array}{r} \text{Є}\mathrm{H}_2 \\ \mathrm{H} \end{array}\right\} \Theta \end{array} \\ \text{Hippursäure.} \end{array} + \mathrm{HCl}.$$

Sehr wahrscheinlich werden die übrigen Alanine — Acetalanin, Butalanin, Leucin — analoge Verbindungen mit dem Säurechlorür bilden, dargestellt sind sie aber nur erst beim Benzalanin (§. 456).

Einige dieser Verbindungen — Hippursäure und Tolursäure — bilden sich auch im thierischen Organismus und lassen sich leicht im Harn nach dem Genuss von Benzoesäure und Toluylsäure nachweisen.

Sie werden durch Kochen mit Säuren und Alkalien in Glycocoll und eine aromatische Säure zersetzt:

$$\begin{array}{c} \begin{array}{r} \left.\begin{array}{r} \mathrm{H} \\ \text{Є}_7\mathrm{H}_5\Theta \\ \text{Є}\Theta \end{array}\right\} \mathrm{N} \\ \left.\begin{array}{r} \text{Є}\mathrm{H}_2 \\ \mathrm{H} \end{array}\right\} \Theta \end{array} \\ \text{Hippursäure.} \end{array} + \mathrm{H}_2\Theta = \begin{array}{c} \begin{array}{r} \left.\begin{array}{r} \mathrm{H} \\ \mathrm{H} \\ \text{Є}\Theta \end{array}\right\} \mathrm{N} \\ \left.\begin{array}{r} \text{Є}\mathrm{H}_2 \\ \mathrm{H} \end{array}\right\} \Theta \end{array} \\ \text{Glycocoll.} \end{array} + \begin{array}{c} \text{Є}_7\mathrm{H}_6\Theta_2. \\ \text{Benzoesäure.} \end{array}$$

Die übrigen Zersetzungen sind nur erst bei der Hippursäure beobachtet.

Salpetrige Säure verwandelt sie in salpetersaurer Lösung in Benzoglycolsäure:

$$\begin{array}{c} \begin{array}{r} \left.\begin{array}{r} \mathrm{H} \\ \text{Є}_7\mathrm{H}_5\Theta \\ \text{Є}\Theta \end{array}\right\} \mathrm{N} \\ \left.\begin{array}{r} \text{Є}\mathrm{H}_2 \\ \mathrm{H} \end{array}\right\} \Theta \end{array} \\ \text{Hippursäure.} \end{array} + \mathrm{NH}\Theta_2 = \begin{array}{c} \begin{array}{r} \left.\begin{array}{r} \text{Є}_7\mathrm{H}_5\Theta \\ \text{Є}\Theta \end{array}\right\} \Theta \\ \left.\begin{array}{r} \text{Є}\mathrm{H}_2 \\ \mathrm{H} \end{array}\right\} \Theta \end{array} \\ \text{Benzoglycol-} \\ \text{säure.} \end{array} + 2\,\mathrm{N} + \mathrm{H}_2\Theta.$$

Mit Wasser und Bleisuperoxyd gekocht entsteht Benzamid:

$$\begin{array}{c} \text{Є}_9\mathrm{H}_9\mathrm{N}\Theta_3 \\ \text{Hippursäure.} \end{array} + 3\,\Theta = \begin{array}{c} \left.\begin{array}{r} \text{Є}_7\mathrm{H}_5\Theta \\ \mathrm{H} \\ \mathrm{H} \end{array}\right\} \mathrm{N} \\ \text{Benzamid.} \end{array} + 2\,\text{Є}\Theta_2 + \mathrm{H}_2\Theta.$$

Bei anhaltendem Kochen mit überschüssigem Bleisuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure entweicht fast aller Kohlenstoff als Kohlensäure; bei nicht lange dauernder Einwirkung dieser Stoffe entstehen wenigstens noch zwei andere Producte:

$$\underset{\text{Hippursäure.}}{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\ C_7H_5\Theta\\ C\Theta\end{matrix}\right\}N\\ \left.\begin{matrix}CH_2\\ H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}} + \Theta = \underset{\text{Hipparin.}}{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\ C_7H_5\Theta\\ CH_2\end{matrix}\right\}N\\ \left.\begin{matrix}\\ H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}} + C\Theta_2,$$

und

$$\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\ C_7H_5\Theta\\ C\Theta\end{matrix}\right\}N\\ \left.\begin{matrix}CH_2\\ H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix} + \Theta = \underset{\text{Hippa-raffin.}}{\left.\begin{matrix}C_7H_5\Theta\\ CH_2\end{matrix}\right\}N} + C\Theta_2 + H_2\Theta.$$

§. 463. Hippursäure, Benzursäure, $\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\ C_7H_5\Theta\\ C\Theta\end{matrix}\right\}N\\ \left.\begin{matrix}CH_2\\ H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}$. — Von Rouelle 1773 und von Fourcroy und Vauquelin 1799 wurde sie im Pferdeharn beobachtet, aber für Benzoesäure gehalten, von Liebig 1830 (Ann. 12, 20) für eine eigenthümliche Säure erkannt. Dessaignes (Ann. 87, 325) stellte sie 1853 durch Zusammenbringen der Zinkverbindung des Glycocolls mit Benzoylchlorür dar. — Die Hippursäure findet sich im Harn der Pflanzenfresser — Pferde, Rinder, Kameele, Elephanten —, im Menschenharn, in den Excrementen der Schmetterlinge, im Guano, im Ochsenblut (Verdeil und Dollfuss, Ann. 74, 214), in der Ichthyosisborke (Schlossberger, Ann. 90, 378) u. s. w. — Die Menge der Hippursäure im Harne der Pferde und Rinder ist sehr wechselnd, es ist darauf nicht nur die Nahrung, sondern auch die Bewegung der Thiere von Einfluss: Nach Grünfutter findet sich die Menge der Hippursäure vermehrt; dagegen sind die widersprechendsten Angaben über den Einfluss der Bewegung auf die Menge der abgeschiedenen Hippursäure gemacht, so geben Erdmann und Marchand (Journ. f. prakt. Chem. 26, 492) an, im Harn von Luxuspferden Hippursäure, im Harn von Arbeitspferden Benzoesäure gefunden zu haben; Roussin (Journ. f. prakt. Chem. 69, 63) dagegen fand im Harn unthätiger Hengste keine Hippursäure, aber viel Harnstoff, im Harn der Hengste nach anstrengendem Lauf Hippursäure neben geringen Mengen Harnstoff. — Da nach dem Genuss von Benzoesäure, Zimmtsäure u. s. w. die Menge der Hippursäure im Harn vermehrt wird (Ure, Journ. de Pharm. 27, 646. Keller, Ann. 43, 198), so glaubte man ihren Ursprung von Benzoylverbindungen im Grünfutter ableiten zu können; nach Hallwachs' Untersuchungen (Ann. 105, 207) kommen aber Benzoylverbindungen in den Futterkräutern nicht oder nur in äusserst

geringer Menge vor. — Die Hippursäure lässt sich im Harn nur wenn grössere Mengen zugegen sind, im Kuh- und Pferdeharn, leicht nachweisen, es genügt in der Regel den frischen Harn oder den eingedampften Harn mit überschüssiger Salzsäure zu vermischen, worauf sich nach einiger Zeit die Hippursäure als mehr oder weniger gefärbter krystallinischer Niederschlag abscheidet. — Menschenharn wird verdunstet, der Rückstand mit Schwerspathpulver zerrieben, mit Alkohol ausgezogen und der alkoholische Extract mit überschüssiger Oxalsäure vermischt und eingedampft; Aether mit ein Sechstel Weingeist vermischt entzieht der eingedampften Masse Oxalsäure und Hippursäure, die man durch Abdampfen der Lösung abscheidet und mit etwas Kalkmilch kocht; die vom ungelösten oxalsauren Calcium filtrirte Flüssigkeit setzt nach der Concentration beim Vermischen mit Salzsäure Hippursäure ab (Hallwachs, Ann. 105, 210). Der in 24 Stunden gelassene normale Menschenharn enthält etwa 1 Gr. Hippursäure. Marchand (Journ. f. prakt. Chem. 35, 309) fand nach dem Genuss von 30 Gr. Benzoesäure 39,2 Gr. Hippursäure im Harn.

Zur Darstellung der Hippursäure vermischt man Pferde- oder Kuhharn mit 2 bis 3 Th. roher Salzsäure und sammelt nach 12 Stunden den Niederschlag (Liebig. Riley). Oder man kocht den Harn mit Kalkhydrat auf, giesst vom Kalk ab, dampft auf ein Achtel ein und fällt mit Salzsäure (Städeler, Ann. 77, 118). — Zur Reinigung kann sie in Soda gelöst und mit etwas unterchlorigsaurem Natrium oder übermangansaurem Kalium entfärbt, wieder mit Salzsäure gefällt und unter Zusatz von Thierkohle aus heissem Wasser umkrystallisirt werden.

Lange weisse Säulen von 1,308 spec. Gew., die sich leicht in heissem Wasser und in Weingeist, weniger in Aether und in 600 Th. kaltem Wasser lösen. Sie schmelzen bei gelindem Erhitzen und erstarren wieder krystallinisch; bei 240° tritt Sieden ein, es verflüchtigen sich roth gefärbte Benzoesäure, Blausäure und Benzonitril; in der Retorte bleibt ein harzähnlicher, in der Kälte spröder, beim Erwärmen weich werdender, in Wasser kaum, in Weingeist und Aether leicht löslicher Rückstand (Limpricht und Uslar, Ann. 88, 133).

Säuren und Alkalien zerlegen die Hippursäure in höherer Temperatur in Glycocoll und Benzoesäure (Dessaignes, Journ. f. prakt. Chem. 37, 244. Ann. 18, 322).

Ebenso wirken Fermente (Buchner, Ann. 78, 210).

Chlorzink bringt dieselbe Zersetzung hervor, wenn eine bei 115° bis 120° siedende Lösung desselben mit der Hippursäure unter Ersetzung des verdampfenden Wassers destillirt wird. Wird dagegen 1 Th. trockne Hippursäure mit der gleichen Menge Sand gemengt und mit 2 Th. trocknem Zinkchlorid zusammengerieben und in einer Retorte rasch auf ungefähr 300° erhitzt, so geht unter Kohlensäureentwickelung Benzonitril über (aus 30 Gr. Hippursäure entstehen 10 bis 12 Gr. Benzonitril) (Gössmann, Ann. 100, 69).

In salpetersaurer Lösung wird die Hippursäure von salpetriger Säure in Benzoglycolsäure verwandelt (Strecker, Ann. 68, 54). Dasselbe Product entsteht bei Einwirkung des Chlors auf die kalische Lösung (Gössmann, Ann. 90, 181).

Ein Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure verwandelt sie in Nitrohippursäure (Bertagnini, Ann. 78, 109).

Von Salzsäure und chlorsaurem Kalium wird die Hippursäure in Chlorhippursäure und Bichlorhippursäure übergeführt; auch bei lange dauernder Einwirkung entsteht keine Trichlorhippursäure (Otto). In Brom löst sie sich leicht und krystallisirt unverändert wieder heraus (Otto).

Concentrirte Schwefelsäure löst die Hippursäure und beim Erwärmen entweicht unter Schwärzung Benzoesäure und schweflige Säure; unterbricht man das Erhitzen sobald schweflige Säure auftritt, so enthält der Rückstand keine Benzoesäure (Liebig, Ann. 12, 20?).

Mit Schwefelsäureanhydrid bildet sie die Sulfohippursäure (Schwanert, Ann. 112, 66). Bei der Destillation mit Phosphorchlorid treten Chlorbenzoyl und zwei krystallisirende Verbindungen, C_9H_6ClNO und $C_9H_5Cl_2NO$, auf (Schwanert l. c.).

Mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure erhitzt werden Kohlensäure, Benzoesäure und Ammoniak erhalten (Pelouze, Ann. 26, 60); mit Bleisuperoxyd und Wasser gekocht bilden sich Kohlensäure, Benzamid und Wasser (Fehling, Ann. 28, 48); mit Bleisuperoxyd und überschüssiger verdünnter Schwefelsäure gekocht entsteht Hipparaffin (Schwarz, Ann. 75, 195), zugleich noch Hipparin und bei sehr anhaltendem Kochen entweicht fast aller Kohlenstoff der Hippursäure als Kohlensäure (Meyer).

Die hippursauren Salze sind meistens löslich in Wasser und Säuren scheiden aus ihrer Lösung sogleich die Hippursäure als weisses Krystallpulver aus, ohne dass vorher, wie bei der Benzoesäure, eine milchige Trübung entsteht. Die hippursauren Salze bringen in Eisenchloridlösung einen rostbraunen Niederschlag hervor.

Hippursaures Kalium, $C_9H_8KNO_3 + H_2O$, in Wasser leicht lösliche Krystalle. — Hippursaures Barium, $2(C_9H_8BaNO_3) + H_2O$. Krystallkrusten. — Hippursaures Calcium, $2(C_9H_8CaNO_3) + 3H_2O$. Rhombische Säulen oder glänzende Blätter, in 18 Th. kaltem und in 6 Th. kochendem Wasser löslich. — Hippursaures Blei, $C_9H_8PbNO_3 + H_2O$, seideglänzende Nadeln; $2(C_9H_8PbNO_3) + 3H_2O$, glänzende vierseitige Tafeln. Das Bleisalz ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich. — Hippursaures Silber, $2(C_9H_8AgNO_3) + H_2O$. Weisser Niederschlag, aus kochendem Wasser in glänzenden Nadeln krystallisirend.

Hippursäureäther, $C_9H_8(C_2H_5)NO_3$. — Er bildet sich, wenn eine gesättigte weingeistige Lösung der Hippursäure in der Wärme mehrere Monate lang stehen gelassen wird (Liebig, Ann. 65, 351). — Eine weingeistige Lösung der Hippursäure wird mehrere Stunden unter fortwährendem Durchleiten von Salzsäuregas und Ersetzung des verdampfenden Weingeistes gekocht, dann mit Wasser vermischt und der ölige bald erstarrende Niederschlag aus heissem Weingeist umkrystallisirt (Stenhouse, Ann. 65, 351). — Geruchlose, seideglänzende Nadeln, die das spec. Gew. 1,043 besitzen, bei 44° schmelzen, bei 32° wieder krystallinisch erstarren und sich bei der Destillation zersetzen. Ammoniakgas lässt ihn unverändert, Ammoniakflüssigkeit zerlegt ihn in Hippursäure und Weingeist. — In geschmolzenem Zustande absorbirt der Hippursäureäther Chlorgas unter Salzsäureentwickelung und es bleibt eine dem Benzoylchlorür ähnlich riechende weisse Substanz, die sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether löst und daraus in neutralen, büschelförmigen Krystallen anschiesst; mit Kalilauge gekocht entsteht Chlorkalium und Säu-

ren fällen aus der Flüssigkeit weder der Hippursäure noch Benzoesäure gleichende Krystalle.

Die Verbindungen C_9H_6ClNO und $C_9H_5Cl_2NO$ entstehen bei Destillation von 1 Mol. Hippursäure mit 2 Mol. Phosphorchlorid; man darf zu jedem Versuch nicht mehr als etwa 10 Gr. Hippursäure anwenden. Bei der Rectification des Destillats geht bis 120° fast nur Phosphoroxychlorid, bis 200° Benzoylchlorür und zwischen 220° bis 250° eine im Retortenhalse und der Vorlage krystallinisch erstarrende Flüssigkeit über; diese Krystalle werden zwischen Papier gepresst und mit Aether übergossen, in welchem sie bei gelindem Erwärmen zu einem gelblichen Oel zerfliessen; die ätherische Lösung hinterlässt bei freiwilligem Verdunsten die Verbindung C_9H_6ClNO als farblose, flache, vierseitige Säulen, die stark nach Benzonitril riechen, zwischen 40° und 50° zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen, bei 220° unzersetzt destilliren, in Wasser nicht, in Aether schwer, in Weingeist in jedem Verhältniss löslich sind. — Wässriges und weingeistiges Kali lässt sie in der Siedhitze unverändert, schmelzendes Kalihydrat entwickelt Ammoniak und die Lösung des Rückstandes scheidet auf Zusatz einer Säure Benzoesäure ab; Ammoniakflüssigkeit zersetzt sie selbst bei 130° nur unbedeutend. — Salzsäuregas wird von ihnen absorbirt unter Bildung einer in Aether nicht, in Weingeist löslichen krystallisirenden Verbindung, die fortwährend Salzsäure abdunstet; beim Erhitzen in Salzsäuregas auf 150° tritt nur langsam Zersetzung ein. — Wird die noch nicht gereinigte Verbindung, $C_9H_6ClNO_2$, wiederholt destillirt und das zuletzt Uebergehende jedesmal für sich aufgesammelt, so besteht dieses aus der zweiten Verbindung, $C_9H_5Cl_2NO$. Sie löst sich leicht in Aether und krystallisirt aus der ätherischen Lösung (Schwanert, Ann. 112, 59).

Chlorhippursäure, $C_9H_8ClNO_3$ (Otto). — In einem geräumigen Kolben wird Hippursäure mit concentrirter Salzsäure übergossen und in kleinen Portionen chlorsaures Kalium eingetragen; die Masse wird etwas warm und die Einwirkung wird von Zeit zu Zeit durch gelindes Erwärmen unterstützt; zuletzt kocht man noch einmal auf, um das gelöste Chlor zu entfernen. Auf 100 Gr. Hippursäure werden 280 Gr. chlorsaures Kalium angewandt.

Die sich ölförmig abscheidende und durch Behandeln der weingeistigen Lösung mit Thierkohle entfärbte Chlorhippursäure krystallisirt nicht, ist bei gewöhnlicher Temperatur zähe, schmilzt in kochendem Wasser zu einem dünnen Oele, ist ohne Geruch, leicht löslich in Alkohol und Aether, nicht in kaltem, schwer in kochendem Wasser, und diese Lösung trübt sich beim Erkalten zuerst milchig; beim Erhitzen verbrennt sie mit stark russender Flamme. Kochende Kalilauge zersetzt sie unter Bildung von Chlorkalium und humusartiger Stoffe. — Bei anhaltendem Kochen mit Salzsäure entstehen Glycocoll und Chlorsalylsäure. Mit salpetriger Säure zerlegt sie sich und liefert Chlorbenzoglycolsäure, zugleich tritt Chlorsalylsäure in bedeutender Menge auf.

Die Chlorhippursäure reagirt stark sauer und wird aus den Lösungen ihrer Salze von Säuren ölförmig abgeschieden.

Das Kalium- und Natriumsalz krystallisiren nicht. Sättigt man die Hälfte der Säure mit Potasche oder Soda, so krystallisiren beim Verdunsten der Lösung kleine concentrisch gruppirte Nadeln, $C_9H_7NaClNO_3, C_9H_8ClNO_3$.

Das Calciumsalz, $C_9H_7CaClNO_3, 2H_2O$, bildet kleine, in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leicht lösliche Schuppen.

Das Silbersalz ist ein schwerer, am Lichte sich schwärzender Niederschlag.

Bichlorhippursäure, $C_9H_7Cl_2NO_3$ (Otto). — Sie wird wie die vorhergehende Säure dargestellt. — Sie ist ölig, erstarrt aber bei längerem Stehen an der Luft oder unter Wasser zu einem weichen, körnig krystallinischen Harze, riecht bei 60⁰ eigenthümlich dem Terpentinharz ähnlich, mischt sich mit Weingeist und Aether in jedem Verhältniss, löst sich nicht in kaltem, wenig in heissem Wasser. Beim Erhitzen, gegen Alkalien und Säuren verhält sie sich wie die vorige Verbindung.

Das Natriumsalz, $C_9H_6NaCl_2NO_3, H_2O$, bildet kleine, warzenförmige, leicht lösliche Krystalle. — Das Calciumsalz, $C_9H_6CaCl_2NO_3$, besteht aus harten Krusten oder kleinen, concentrisch gruppirten Nadeln und löst sich weit leichter in Wasser als chlorhippursaures Calcium. — Das Silbersalz, $C_9H_6AgCl_2NO_3$, ist ein weisser, am Licht nicht schwarz werdender Niederschlag, welcher sich aus heissem Wasser in blumenkohlartigen Krystallen absetzt.

Bichlorhippursäure-Aethyläther, $C_9H_6(C_2H_5)Cl_2NO_3$. — Derselbe wird durch Behandeln der alkoholischen Lösung der Bichlorhippursäure mit Salzsäuregas dargestellt, und ist eine gelbliche, bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssige, in höherer Temperatur dünnflüssige Masse, die sich leicht in Alkohol und Aether, kaum in kaltem und kochendem Wasser löst.

Beim Versuch, ein Gemisch von einfach und zweifach gechlorter Hippursäure durch Krystallisation der Calciumsalze zu trennen, wurde ein in kugelig gruppirten Nadeln anschiessendes Calciumsalz von der Zusammensetzung $C_{18}H_{13}Ca_2Cl_3N_2O_6$ gewonnen; bei der partiellen Fällung der Lösung dieses Salzes mit salpetersaurem Silber wurden zwei gleich zusammengesetzte Niederschläge, $C_{18}H_{13}Ag_2Cl_3N_2O_6$, erhalten (Otto).

Nitrohippursäure, $C_9H_8(NO_2)O_3$ (Bertagnini, Ann. 78, 109). — Nitrobenzoesäure verwandelt sich im thierischen Organismus in Nitrohippursäure. — In eine abgekühlte Mischung gleicher Volume concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure wird allmälig fein gepulverte Hippursäure eingetragen, nach zwei Stunden mit Wasser verdünnt, der grösste Theil der Säure mit Soda abgestumpft und die sich abscheidende Nitrohippursäure nach dem Waschen mit kaltem Wasser aus heissem Wasser umkrystallisirt (Schwanert, Ann. 112, 69). — Feine, weisse, seideglänzende Nadeln, welche zwischen 150⁰ und 160⁰ zu einer beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit schmelzen, über 180⁰ sich zersetzen, sich leicht in Weingeist, Aether und kochendem Wasser und in etwa 271 Th. Wasser von 23⁰ lösen; die Lösung in heissem Wasser wird erst milchig und scheidet dann krystallisirende Oeltröpfchen aus. — Beim Kochen mit concentrirter Salzsäure wird die Nitrohippursäure in Glycocoll und Nitrobenzoesäure zerlegt; Stickoxydgas zerlegt sie in salpetersaurer Lösung unter starker Gasentwickelung; concentrirte Schwefelsäure löst sie in der Kälte unzersetzt, nach dem Erwärmen fällt Wasser aus der röthlich gewordenen Lösung Nitrobenzoesäure. Die Salze sind meistens in Wasser und

Weingeist löslich. — Nitrohippursaures Calcium, $2(C_9H_7[NO_2]CaNO_3) + 3H_2O$. Setzt sich aus der heissen, wässrigen Lösung beim Erkalten in Nadeln ab. — Nitrohippursaures Blei, $C_9H_7(NO_2)PbO_3$. Weisser, sogleich krystallisirender Niederschlag. — Nitrohippursaures Silber, $C_9H_7(NO_2)AgO_3$. In heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser weniger lösliche feine Nadeln.

Schwefelammonium wirkt auf die Nitrohippursäure wie auf die meisten übrigen Nitroverbindungen; unter Abscheidung von Schwefel bildet sich eine sogenannte Amidohippursäure, $C_9H_{10}N_2O_3$ $\left[\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H_3\\ C_7\overset{''}{H_4}O\\ \overset{''}{C}H_2\end{matrix}\right\}N_2\\ \left.\begin{matrix}\overset{''}{C}O\\ H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right.\right]$, die aus der vom Schwefel filtrirten und mit Salpetersäure vermischten Flüssigkeit sich beim Verdunsten in Krystallen abscheidet; diese werden aus Weingeist unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. — Kleine, weisse Blättchen, die sich in 360 bis 370 Th. Wasser von 20⁰, in 1200 Th. absolutem Weingeist von 15⁰, nicht in Aether, leicht in kochendem Wasser und Weingeist lösen; die Lösungen färben sich rasch an der Luft. Die Krystalle halten etwas Wasser zurück, das sie erst bei 120⁰ bis 130⁰ verlieren; über dieser Temperatur tritt Zersetzung ein. Kalilauge löst sie mit brauner Farbe ohne Ammoniakentwickelung, Salzsäure fällt aus dieser Lösung Nichts. In Säuren sind sie leicht löslich; aus der Lösung in concentrirter Salzsäure scheiden sich nach einiger Zeit braune Krystallblättchen ab, welche 1 At. HCl zu enthalten scheinen, aber schon beim Stehen an der Luft Salzsäure abdunsten (Schwanert, Ann. 112, 70).

Sulfohippursäure, $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\overset{''}{S}O_2\\ C_7\overset{''}{H_4}O\end{matrix}\right\}O\\ \overset{''}{C}H_2\\ \left.\begin{matrix}\overset{''}{C}O\\ H_2\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right\}$ (Schwanert, l. c.). — Man lässt Hippursäure die Dämpfe des Schwefelsäureanhydrids absorbiren, vermischt unter Vermeidung der Erwärmung mit Wasser, neutralisirt mit kohlensaurem Blei, filtrirt und verdunstet nach Entfernung des gelösten Bleies mit Schwefelwasserstoff in gelinder Wärme. — Die Sulfohippursäure bleibt als bräunlichgelbe, amorphe, leicht lösliche und an der Luft feucht werdende Masse zurück, die in wässriger Lösung durch Thierkohle entfärbt wird, beim freiwilligen Verdunsten aber wieder eine gelbliche, warzige und körnige Masse liefert. Salpetrige Säure zersetzt ihre Lösung unter Bildung von Sulfobenzoesäure. — Sulfohippursaures Barium, $C_9H_7Ba_2NSO_6 + H_2O$, krystallisirt in weissen, durchsichtigen Nadeln und verliert bei 100⁰ das Krystallwasser.

Hipparin, $C_8H_9NO_2$. — Zugleich mit dem Hipparaffin entsteht diese Verbindung unter Kohlensäureentwickelung, wenn man Hippursäure mit nicht überschüssigem Bleisuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure in gelinder Wärme stehen lässt. Man wäscht die Masse mit kaltem Wasser, zieht den Rückstand mit Weingeist aus, verdunstet die weingeistige Lösung, entfernt Benzoesäure und noch unzersetzte Hippursäure durch Waschen mit Sodalösung und

kocht den Rückstand mit Wasser, welches Hipparaffin ungelöst lässt, das Hipparin aufnimmt und beim Erkalten abscheidet. — Es krystallisirt in seideglänzenden, fächerförmig gruppirten Nadeln, löst sich leicht in Weingeist und Aether, schmilzt schon bei 45⁰,7 und erstarrt wieder bei 20⁰ (Meyer).

Hipparaffin, C_8H_7NO (Schwarz, Ann. 75, 201. Meyer). Darstellung siehe Hipparin. — Weisse, seideglänzende, verfilzte Nadeln, die bei 210⁰ schmelzen, beim Erkalten krystallinisch erstarren, und bei 100⁰ schon anfangen zu sublimiren. In kaltem Wasser sind sie nicht, in heissem kaum, in Weingeist und Aether leicht löslich. Das Hipparaffin löst sich nicht in Kalilauge, entwickelt erst bei längerem Schmelzen mit Kalihydrat Ammoniak, löst sich leicht in einem Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure und wird durch Wasser aus dieser Lösung nicht wieder gefällt, wird unter Gasentwickelung von rauchender Salpetersäure aufgenommen und nach dem Neutralisiren mit Soda und Abdampfen fällt Salzsäure Benzoesäure. — Beim Erhitzen im Salzsäurestrome auf 200⁰ bis 220⁰ geht ein farbloses, krystallinisch erstarrendes Oel über.

Tolursäure, $\left.\begin{array}{r} H \\ C_8H_7O \\ CO \end{array}\right\}N \; \begin{array}{r} CH_2 \\ H \end{array}\Big\} O$ (Kraut, Ann. 98, 360). — Sie findet sich nach dem Genuss der Toluylsäure im Harn. — Man verdunstet denselben zum Syrup, zieht mit Alkohol aus, verdunstet den Auszug nach Zusatz von Oxalsäure, zieht wieder mit alkoholhaltigem Aether aus, welcher beim Verdunsten mit Oxalsäure verunreinigte Tolursäure hinterlässt. Dieses Gemenge wird mit Wasser und kohlensaurem Calcium gekocht, das tolursaure Calcium mehreremal umkrystallisirt und mit Salzsäure zerlegt.

Die Tolursäure krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen Krystallblättchen, bei freiwilligem Verdunsten der alkoholischen Lösung in gut ausgebildeten rhombischen Krystallen, löst sich weniger in Aether, schmilzt zwischen 160⁰ und 165⁰ und zersetzt sich in höherer Temperatur. — Tolursaures Calcium, $C_{10}H_{10}CaNO_3$. — Weisse, seideglänzende, in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leicht lösliche Krystalle. — Tolursaures Silber, $C_{10}H_{10}AgNO_3$. Weisser, in heissem Wasser löslicher Niederschlag und daraus in gut ausgebildeten Krystallen anschiessend.

Cuminursäure, $\left.\begin{array}{r} H \\ C_{10}H_{11}O \\ CO \end{array}\right\}N \; \begin{array}{r} CH_2 \\ H \end{array}\Big\} O$ (Cahours, Ann. 109, 31). — Im thierischen Organismus verwandelt sich die Cuminsäure nicht in Cuminursäure. Die Silberverbindung des Glycocolls giebt mit Cumylchlorür Chlorsilber und Cuminursäure, welche letztere durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt wird. — Sie gleicht der Benzoesäure und Tolursäure.

§. 464. Acetyl-Benzalanin, Acetoxybenzaminsäure,

$$\left.\begin{matrix} H \\ C_2H_3O \\ \overset{''}{C_6H_4} \\ \overset{''}{CO} \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} N \\ \\ \\ O \end{matrix}$$

(Foster, Ann. 117, 165). — Beim Erhitzen eines Gemenges von Benzalanin mit dem halben Gewicht Eisessig im zugeschmolzenen Rohr wird es bei 130° bis 140° flüssig und erstarrt wieder bei 160°, werden nur 15 bis 20 Gr. Benzalanin angewandt, so ist die Einwirkung nach einstündigem Erhitzen auf 160° vollendet. — Eine Mischung von Zink-Benzalanin und Acetylchlorid erwärmt sich bald, erstarrt zu einer festen Masse und beim Erhitzen auf 100° tritt Schmelzen, beim Erkalten wieder Erstarren ein. Die Producte sind Chlorzink uud Acetyl-Benzalanin. — Man löst die nach einer dieser Methoden gebildeten Producte in einem Alkali, fällt das Filtrat mit Salzsäure und reinigt den Niederschlag durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Weingeist. — Das Acetyl-Benzalanin ist ein weisses, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Pulver, fast unlöslich in kaltem Wasser und in Aether, wenig löslich in siedendem Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol; es schmeckt bitter, dem Salpeter ähnlich, schmilzt bei 220° bis 230° und sublimirt schon in niedrigerer Temperatur. Es löst sich in einer Lösung von phosphorsaurem Natrium und wird durch Säuren wieder gefällt, auch in concentrirter Schwefelsäure und Essigsäure, woraus Wasser es abscheidet. Beim Kochen mit Wasser und verdünnten Säuren tritt keine Zersetzung ein, beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren wird es in Benzalanin und Essigsäure zerlegt. Wird durch das in concentrirter Salpetersäure vertheilte Acetyl-Benzalanin Stickoxyd, oder durch die heisse wässrige Lösung salpetrige Säure geleitet, so bilden sich Nitrosubstitutionsproducte.

Die Bariumverbindung, $2(C_9H_8BaNO_3) + 3H_2O$, durch Kochen des Acetyl-Benzalanins mit kohlensaurem Barium und Wasser dargestellt, krystallisirt in leicht löslichen feinen Nadeln, die erst über 100° das Krystallwasser vollständig verlieren. — Die Calciumverbindung, $2(C_9H_8CaNO_3) + 3H_2O$, krystallisirt aus heisser, wässriger Lösung in dünnen, rhombischen Tafeln und löst sich schwierig in kaltem Wasser.

Aethyl-Acetyl-Benzalanin bildet sich wahrscheinlich beim Erhitzen des Acetyl-Benzalanins mit Weingeist auf 150°. Es wird eine mit Aether ausziehbare Substanz erhalten, die sich in Alkohol und kochendem Wasser löst und aus letzterem beim Erkalten in allmälig erstarrenden Oeltropfen abscheidet. — Beim Erhitzen des Benzalanins mit Salzsäure und Weingeist bilden sich Essigsäure, Essigäther, Benzalanin und Aethylbenzalanin.

Die Silberverbindung des Benzalanins giebt mit Benzoylchlorür unter Wärmeentwickelung Chlorsilber und eine neue Säure,

$$\left.\begin{matrix} H \\ C_7H_5O \\ C_6H_4 \\ CO \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} N \\ \\ \\ O \end{matrix}$$

(der Hippursäure entsprechend), die aus Alkohol krystallisirt (Cahours, Ann. 103, 90). Sie ist in kaltem Wasser und Aether nicht, in Alko-

hol, Chloroform und kochendem Wasser etwas löslich (Foster, Ann. 117, 172).

§. 465. Benzoglycolsäure, $\left.\begin{matrix} Є_7H_5\Theta \\ Є\Theta \end{matrix}\right\}\Theta$ $\left.\begin{matrix} ЄH_2 \\ H \end{matrix}\right\}\Theta$. — Diese 1847 von Strecker (Ann. 68, 54) entdeckte Säure verhält sich zur Hippursäure, wie die Alanine zu den Milchsäuren; wie die Hippursäure angesehen wird als Glycocoll, in welchem 1 At. H durch das Radical der Benzoesäure ersetzt ist, so ist die Benzoylglycolsäure Glycolsäure, in welcher 1 At. H ebenfalls durch das Radical Benzoyl substituirt ist; wie die Glycolsäure aus dem Glycocoll durch Einwirkung der salpetrigen Säure entsteht, so bildet sich auch die Benzoglycolsäure aus der Hippursäure.

Zerriebene Hippursäure wird mit käuflicher Salpetersäure zu einem dünnen Brei angerieben und so lange unter Abkühlung und häufigem Umschütteln Stickoxydgas eingeleitet, bis die Flüssigkeit grün erscheint; schon während des Einleitens scheidet sich Benzoglycolsäure ab, von der man noch mehr durch Verdünnen mit Wasser erhält; sie wird durch Anrühren mit Wasser und Neutralisation mit Kalkmilch in das Calciumsalz verwandelt, das nach dem Umkrystallisiren mit Salzsäure zersetzt wird (Socoloff und Strecker, Ann. 80, 17).

Die Hippursäure in kalischer Lösung wird durch Chlor unter Stickgasentwickelung in Benzoglycolsäure übergeführt (Gössmann, Ann. 90, 181).

Aus weingeistiger Lösung krystallisirt sie beim freiwilligen Verdunsten in dünnen, farblosen Prismen, aus den Lösungen ihrer Salze wird sie durch Säuren als leichtes krystallinisches Pulver gefällt; sie schmilzt beim Erhitzen und erstarrt wieder krystallinisch. In Alkohol und Aether ist sie leicht, in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich; mit einer zur Lösung unzulänglichen Menge Wasser gekocht schmilzt sie zu einem Oel. Bei anhaltendem Kochen mit Wasser und schneller beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt sie in Benzoesäure und Glycolsäure.

Benzoglycolsaures Calcium, $2(Є_9H_7Ca\Theta_4) + H_2\Theta$. Feine, concentrisch vereinigte, seideglänzende Nadeln, die bei 120⁰ das Krystallwasser verlieren, sich in 43,3 Th. Wasser von 12⁰ und in 7,5 Th. kochendem Wasser lösen. — Benzoglycolsaures Blei. Das Calciumsalz giebt mit Bleiessig und Bleizucker Niederschläge basischer Bleiverbindungen, die sich in vielem kaltem Wasser lösen und aus dieser Lösung krystallisiren. — Das neutrale Salz ist $Є_9H_7Pb\Theta_4$ zusammengesetzt. — Benzoglycolsaures Silber, $Є_9H_7Ag\Theta_4$. Niederschlag, der aus kochendem Wasser in weissen, mikroskopichen Nadeln anschiesst.

Chlorbenzoglycolsäure, $Є_9H_7Cl\Theta_4$ (Otto). — Chlorhippursäure wird mit Salpetersäure übergossen und salpetrige Säure hindurchgeleitet. Nach dem Aufhören der Stickgasentwickelung wird von der in reichlicher Menge ausgeschiedenen Chlorsalylsäure abfiltrirt, das Filtrat mit Soda fast neutralisirt und mit Aether geschüttelt; der abgehobene Aether hinterlässt beim freiwilligen Verdunsten die Chlorbenzoglycolsäure. — Sie scheidet sich ölförmig ab, erstarrt beim längeren Stehen über Schwefelsäure zu einer strahlig krystallinischen Masse, zerfliesst bei gelindem Erwärmen wieder zu einem dünnflüssigen Oele, löst sich in jedem Verhältniss in Weingeist und

Aether, nicht in Wasser, wird beim Kochen mit Alkalien in Chlorsalylsäure und Glycolsäure zerlegt, von Salpetersäure bei gelindem Erwärmen mit Heftigkeit zersetzt und giebt in ammoniakalischer Lösung mit essigsaurem Blei und salpetersaurem Silber schwere Niederschläge.

Benzomilchsäure, $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_2H_4\end{matrix}\right\}O\\\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right.$ (Strecker, Ann. 80, 42; 91, 359). — In einer Retorte werden 10 Th. Milchsäure mit 14 Th. Benzoesäure mehrere Stunden auf 200° erhitzt; der schwach braune, allmälig krystallinisch erstarrende Rückstand wird mit einer zur vollständigen Lösung unzulänglichen Menge Soda gekocht, welche die stärkere Benzomilchsäure auflöst und Benzoesäure ungelöst lässt; der Sodalösung wird durch Schütteln mit Aether noch etwas gelöste Benzoesäure entzogen und mit Salzsäure daraus die Benzomilchsäure gefällt. — Farblose, tafelförmige oder speerförmige Krystalle, die bei 112° schmelzen, bei 120° noch nicht sublimiren, bei starkem Erhitzen aber unter Sieden ein krystallinisches Sublimat geben; sie lösen sich leicht in Alkohol, Aether und kochendem Wasser, in 400 Th. kaltem Wasser und schmelzen beim Kochen mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wasser. Bei anhaltendem Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren tritt Zerlegung in Benzoesäure und Milchsäure ein. — Benzomilchsaures Barium, $C_{10}H_9BaO_4 + 3H_2O$. Glänzende, dünne sechsseitige Blättchen. — Benzomilchsaures Silber, $C_{10}H_9AgO_4$. Flockiger Niederschlag, aus heissem Wasser in feinen Nadeln krystallisirend.

Zweibasische Säuren, $\left.\begin{matrix}C_nH_{2n-10}O\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$.

§. 466.

	Formel und Gewicht eines Molecüls.		Schmelzpunkt.
Salicylsäure	$\left.\begin{matrix}C_7H_4O\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$	138	159°
Kresotinsäure	$\left.\begin{matrix}C_8H_6O\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$	152	153°
Phloretinsäure.....	$\left.\begin{matrix}C_9H_8O\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$	166	
Thymotinsäure	$\left.\begin{matrix}C_{11}H_{12}O\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$	194	120°

Von diesen Säuren ist die Salicylsäure bei Weitem am ausführlichsten untersucht. Die Bildung dieser Säure aus dem Phenylalkohol und den damit homologen Alkoholen (Kolbe, Ann. 113, 125), wenn man, während sich Natrium in ihnen auflöst, Kohlensäure hinzuleitet, zeigt grosse Aehnlichkeit mit der Bildung der fetten Säuren, z. B. der Essigsäure aus Natriummethylat und Kohlensäure:

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\Na\end{matrix}\right\} + CO_2 = C_2H_3NaO_2; \quad \left.\begin{matrix}C_6H_5\\Na\end{matrix}\right\}O + CO_2 = C_7H_5NaO_3.$$

Natrium-methylat. Essigsaures Natrium. Natrium-phenylat. Salicylsaures Natrium.

In letzterem Falle entsteht jedoch eine zweibasische Säure und die rationelle Formel der Salicylsäure muss

$$\left.\begin{matrix}H\\ \overset{''}{C_6}H_4\\ \overset{''}{C}O\\ H\end{matrix}\right\} \begin{matrix}O\\ \\ O\end{matrix}, \qquad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O \;\; \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} \;\; \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O;$$

Salicylsäure. Typus.

geschrieben werden; es wirkt hier demnach das Radical CO gerade so, wie das Radical SO_2 bei der Bildung der Sulfoverbindungen (§§. 10, 44), indem es aus dem einbasischen Phenyl C_6H_5 das zweibasische Radical C_6H_4 erzeugt.

Die Bibasicität der Salicylsäure ist lange übersehen und erst 1855 bewies sie Piria durch Darstellung der Salze, welche 2 At. Metall enthalten; das zweite Atom H wird nur schwierig durch Metalle ersetzt (was auch schon aus der Stellung desselben zum Alkoholradical C_6H_4 hervorgeht) und die dafür eingetretenen Metalle werden durch sehr schwache Säuren, z. B. Kohlensäure, wieder abgeschieden. Von einigen Chemikern (Kolbe und Lautemann, Ann. 115, 157) wird deshalb die Salicylsäure noch immer einbasisch gehalten und das zweite Atom Metall im Radical selbst angenommen, z. B.:

$$\left.\begin{matrix}C_7H_4BaO_2\\Ba\end{matrix}\right\}O.$$

Bariumsalicylsaures Barium.

Da aber die meisten für zweibasische Säuren charakteristischen Verbindungen — nur nicht das Amid, $\left.\begin{matrix}C_7H_4O\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$, und Chlorür, $\left.\begin{matrix}C_7H_4O\\Cl_2\end{matrix}\right\}$ — dargestellt sind und zur Ableitung derselben von einer einbasischen Salicylsäure neue Hypothesen zur Hülfe genommen werden müssen und ferner für die scheinbar für eine einbasische Salicylsäure sprechenden Verbindungen — die zweibasische Sulfosalicylsäure, das sogenannte Salicylsäureanhydrid, $\left.\begin{matrix}C_7H_5O_2\\C_7H_5O_2\end{matrix}\right\}O$, — sich Analogieen bei anderen zweibasischen oder zweiatomigen Säuren finden lassen; so ist es gewiss das Natürlichste, die Salicylsäure und ihre Homologen zu den zweibasischen Säuren zu zählen.

Der Bildung der Salicylsäure aus Kohlensäure und Phenylalkohol entspricht die Zerlegung in beide Componenten bei der Destillation mit Alkalien:

$$C_7H_6O_3 = C_6H_6O + CO_2.$$

Die Substitutionsproducte der Salicylsäure erleiden dieselbe Zersetzung und um die Chlor- und Bromsubstitutionsproducte des Phenylalkohols

zu erhalten, hat man nur nöthig, die Chlor- oder Bromsubstitute der Salicylsäure mit Sand und etwas Baryt zu destilliren. Auch die Methyl- und Aethyläther des Phenylalkohols bilden sich bei gleicher Behandlung der sauren Salicylsäureäther:

$$\underset{\text{Methylsalicylsäure.}}{C_7H_5(CH_3)O_3} = \underset{\text{Methyl-Phenyläther.}}{C_6H_5(CH_3)O} + CO_2$$

und auf gleiche Weise werden einige zusammengesetzte Aether des Phenylalkohols gebildet:

$$\underset{\text{Benzoylsalicylsäure.}}{C_7H_5(C_7H_5O)O_3} = \underset{\text{Benzoesäure-Phenyläther.}}{C_7H_5(C_6H_5)O_2} + CO_2.$$

Wird endlich Salicylsäure oder ihre Derivate mit energisch wirkenden Reagentien behandelt, so sind die Producte Kohlensäure und Verbindungen, welche bei derselben Behandlung aus Phenylalkohol entstehen; es wird z. B. bei anhaltendem Kochen mit concentrirter Salpetersäure der Trinitrophenylalkohol und mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium Chloranil aus der Salicylsäure erhalten.

Bei der Behandlung der Salicylsäure mit einem Alkohol und Salzsäure oder Schwefelsäure, wird nicht der neutrale, sondern nur der saure Aether gebildet, der unzersetzt destillirt werden kann, eine Eigenschaft, welche die übrigen sauren Aether zweibasischer Säuren nicht besitzen; erst bei Behandlung der Salze der Aether-Salicylsäuren mit Alkoholjodüren oder der Destillation mit ätherschwefelsauren Salzen bekommt man die neutralen Aether.

Das Verhalten der Salicylsäure gegen Phosphorchlorid ist abweichend von dem der übrigen zweibasischen Säuren; es bilden sich verschiedene Verbindungen (siehe §. 470), auch ein (flüchtiges?) Oxychlorid, $\left.\begin{matrix} & H \\ C_7\overset{''}{H}_4O & \\ & Cl \end{matrix}\right\} O$, aber nicht das eigentliche Chlorür $\left.\begin{matrix} C_7H_4O \\ Cl_2 \end{matrix}\right\}$; allerdings destillirt ein Chlorür von dieser Zusammensetzung über, giebt aber bei der Zerlegung mit Wasser und Alkalien nicht wieder Salicylsäure, sondern Chlorsalylsäure. — Ebenso ist die Metamorphose bei Einwirkung des Phosphoroxychlorids — in dem zur Anhydridbildung erforderlichen Verhältniss — auf salicylsaures Natrium eine ungewöhnliche, da ausser dem eigentlichen Anhydrid $C_7H_4O_2$ noch eine Verbindung $C_{14}H_{10}O_5$ entsteht, die wie das Anhydrid einer einbasischen Salicylsäure zusammengesetzt ist, $\left.\begin{matrix} C_7\overset{'}{H}_5O_2 \\ C_7\overset{'}{H}_5O_2 \end{matrix}\right\} O$. Beide Verbindungen kennt man auch bei der zweiatomigen Milchsäure.

Die Chlorüre der Säuren wirken auf die salicylsauren Salze unter Bildung eines Chlormetalls und einer einbasischen Säure (entsprechend den sauren Aethern), in welcher nämlich 1 At. des typischen Wasserstoffs durch ein Säureradical ersetzt ist; z. B.:

$$\left.\begin{matrix} C_7\overset{''}{H}_4 O \\ (C_7 H_5 O) H \end{matrix}\right\} O_3,$$

Benzoyl-Salicylsäure.

in welcher noch 1 At. H durch Metalle ersetzbar ist; bei der Destillation zerfallen viele dieser Verbindungen in Kohlensäure und einen Phenyläther (siehe oben).

Die Aetherarten dieser einbasischen Säuren, also Verbindungen, in denen der noch darin angenommene typische Wasserstoff durch Alkoholradicale ersetzt ist, z. B.:

$$\left.\begin{matrix} C_7\overset{''}{H}_4 O \\ (C_7 H_5 O)(C H_3) \end{matrix}\right\} O_2,$$

Benzoyl-Methylsalicyl.

werden aus den Säurechlorüren und den sauren Aethern der Salicylsäure dargestellt; eine entsprechende Verbindung ist bei der Milchsäure bekannt (S. 338). Zu diesen Verbindungen, in welchen mehrere Säureradicale vorkommen, ist auch die Phosphosalicylsäure, $\left.\begin{matrix} \overset{'''}{P} O \\ C_7\overset{''}{H}_4 O \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_4$, zu zählen, deren Chlorür sich (nach Couper) bei der Destillation der Salicylsäure mit Phosphorchlorid bilden soll; sie könnte beim Erhitzen in $C O_2$ und $\left.\begin{matrix} P O \\ (C_6 H_5) H_2 \end{matrix}\right\} O_3$ zerfallen.

Die Sulfosalicylsäure, aus Salicylsäure und Schwefelsäureanhydrid sich bildend, ist nicht dreibasisch wie die übrigen von zweibasischen Säuren derivirenden Sulfosäuren, sondern zweibasisch; die Bildung erfolgt nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} H \\ C_6\overset{''}{H}_4 \end{matrix}\right\} O \atop \left.\begin{matrix} \overset{''}{C} O \\ H \end{matrix}\right\} O \quad + \overset{''}{S} O_2, O = \quad \begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ C_6\overset{''}{H}_4 \end{matrix}\right\} O \\ \left.\begin{matrix} \overset{''}{C} O \\ \overset{''}{S} O_2 \end{matrix}\right\} O \\ \left.\begin{matrix} H \end{matrix}\right\} O \end{matrix}$$

Die Amide der Salicylsäure zeigen kein abweichendes Verhalten von den Amiden der übrigen zweibasischen Säuren; nur das neutrale Amid, wie schon erwähnt, ist noch nicht dargestellt, denn durch Einwirkung des Ammoniaks auf den neutralen Aether erfolgte die Zersetzung nur bis zur Bildung des Salicylaminsäureäthers, $\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ H \\ C_7\overset{''}{H}_4 O \end{matrix}\right\} N \\ \left.\begin{matrix} C_2 H_5 \end{matrix}\right\} O \end{matrix}$, der vielleicht bei länger dauernder Behandlung in das neutrale Amid übergeht. Die bequeme Methode das Amid aus dem Chlorür mit Ammoniak zu bereiten, konnte wegen des Fehlens dieses Chlorürs unter den Salicylsäureverbindungen noch nicht versucht werden.

Die beim Genuss der Salicylsäure im Harn sich findende Salicylursäure, $C_9 H_9 N O_4$, ist sicher eine zweibasische Säure, deren neutrale

Salze ebenso wie bei der Salicylsäure nur bei Anwendung besonderer Manipulationen zu bekommen sind; sie leitet sich, weil das Radical Salicyl zweibasisch ist, von einem anderen Typus als die Hippursäure ab:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N \quad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} , \quad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}Θ \qquad \left.\begin{matrix}H\\Є_7 H'_5 Θ\end{matrix}\right\}N \quad Є''Θ \quad \left.\begin{matrix}Є''H_2\\H\end{matrix}\right\}Θ ; \qquad \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N \quad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} , \quad \left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}Θ_2 \qquad \left.\begin{matrix}H\\Є''Θ\end{matrix}\right\}N \quad Є''H_2 \quad \left.\begin{matrix}Є_7 H''_4 Θ\\H_2\end{matrix}\right\}Θ_2 .$$

Typus. Hippursäure. Typus. Salicylursäure.

In demselben Verhältniss wie die Milchsäure zum Alanin oder die Leucinsäure zum Leucin, ferner die Benzlactinsäure zum Benzalanin, steht auch die Salicylsäure zu einer anderen Verbindung, zur Anthranilsäure:

$Є_3 H_6 Θ_3$ — $Є_3 H_7 N Θ_2$.
Milchsäure. Alanin.

$Є_7 H_6 Θ_3$ — $Є_7 H_7 N Θ_2$.
Benzlactinsäure. Benzalanin.

$Є_7 H_6 Θ_3$ — $Є_7 H_7 N Θ_2$.
Salicylsäure. Anthranilsäure.

Aus den stickstoffhaltigen Verbindungen werden durch Einwirkung der salpetrigen Säure die danebenstehenden Säuren erhalten; die drei stickstoffhaltigen Verbindungen zerlegen sich bei der Destillation für sich oder mit Baryt in Kohlensäure und eine Aminbase — Aethylamin und Phenylamin —; die stickstoffhaltigen Verbindungen verbinden sich mit Säuren und vertauschen 1 At. H gegen Metalle. (Obgleich nur Salze der Anthranilsäure dargestellt worden sind, in welchen 1 At. H durch ein Metall ersetzt ist, reagiren ihre Aether doch sauer, zersetzen kohlensaure Salze und bilden durch Austausch noch eines Atom H gegen Metalle ätheranthranilsaure Salze; dieses deutet auf eine Bibasicität der Anthranilsäure.)

Ueber den Zusammenhang der Salicylsäure mit einigen anderen Säuregruppen ist durch die Ueberführung der Jodsalicylsäure in Carbobrenzcatechinsäure und der Dijodsalicylsäure in die Gallussäure viele Aufklärung gewonnen, es ist besonders das Verhalten dieser Säuren in höherer Temperatur merkwürdig:

Benzoesäure, $Є_7 H_6 Θ_2 = Є Θ_2 + Є_6 H_6$, Benzol;
Salicylsäure, $Є_7 H_6 Θ_3 = Є Θ_2 + Є_6 H_6 Θ$, Phenylalkohol;
Carbobrenzcatechinsäure, $Є_7 H_6 Θ_4 = Є Θ_2 + Є_6 H_6 Θ_2$, Brenzcatechin;
Gallussäure, $Є_7 H_6 Θ_5 = Є Θ_2 + Є_6 H_6 Θ_3$, Pyrogallussäure.

§. 467. **Salicylsäure (Spirsäure)**, $Є_7 H_6 Θ_3 \left(\left.\begin{matrix}Є_6 H''_4\\Є''Θ\\H_2\end{matrix}\right\}Θ_2\right)$. — Sie wurde 1839 von Piria (Ann. 30, 165) beim Schmelzen der sali-

cyligen Säure mit Kalihydrat entdeckt. — Sie findet sich in den Blüthen der Spiraea ulmaria (Löwig und Weidmann, Journ. f. prakt. Chem. 19, 236) und als Methylsalicylsäure im Oel von Gaultheria procumbens (Cahours, Ann. 48, 60), bildet sich aus der salicyligen Säure durch Oxydation mit schmelzendem Kalihydrat (Piria l. c.) oder wässriger Chromsäure oder Erhitzen des salicyligsauren Kupfers auf 220° (Ettling, Ann. 53, 77), beim Schmelzen des Salicins (Gerhardt, Journ. f. prakt. Chem. 28, 87. Marchand, ibid. 26, 396), des Indigblaues (Cahours, Ann. 52, 343) und der Cumarinsäure (Delalande, Ann. 45, 336) mit Kalihydrat; beim Erhitzen des benzoesauren Kupfers (§. 427. Vielleicht nach der Formel:

$$\underset{\text{Benzoesaures Kupfer.}}{3\,C_7H_5CuO_2} = \underset{\text{Salicylsaures Kupfer.}}{C_7H_5CuO_3} + \underset{\text{Benzoesäure-Phenyläther.}}{C_{13}H_{10}O_2} + CO + 2\,Cu.$$

Die übrigen Producte würden dann durch secundäre Zersetzungen entstehen) (Ettling, Ann. 53, 87); bei Behandlung der Anthranilsäure mit salpetriger Säure (Gerland, Ann. 86, 143); beim Einleiten von Kohlensäure in Phenylalkohol während sich Natrium in demselben auflöst (Kolbe und Lautemann, Ann. 113, 125; 115, 201). Beim Kochen der Verbindung $\left.\begin{matrix} C_7''H_4 \\ (C_6H_5)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$ (S. 841) mit wässrigem Kali, nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_7H_4 \\ (C_6H_5)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 + 5\,H_2O = 2\,C_6H_6O + C_7H_6O_3 + 2\,H$$

(Gerhardt, Ann. 108, 219).

Gaultheriaöl wird mit concentrirter Kalilauge so lange gekocht, als noch Holzgeist entweicht, der Rückstand mit Salzsäure zerlegt und die abgeschiedene Salicylsäure nach dem Waschen mit kaltem Wasser aus heissem Wasser oder aus Weingeist umkrystallisirt. — In schmelzendes Kalihydrat wird Salicin eingetragen und so lange erhitzt, als sich bei überschüssigem Kalihydrat noch Wasserstoff entwickelt und die Masse nur noch schwach gelblich erscheint; aus der Lösung des Rückstandes in Wasser wird mit Salzsäure die Salicylsäure gefällt.

In gelinde erhitzten Phenylalkohol, der den Boden einer Digerirflasche etwa 1 Zoll hoch bedeckt, leitet man trockne Kohlensäure, während zu gleicher Zeit kleine Stücke Natrium hineingeworfen werden; sobald sich die Masse durch Abscheidung eines krystallinischen Niederschlags verdickt, muss man beständig umrühren. Beim Uebergiessen der steifen Masse mit Wasser und Salzsäure entweicht Kohlensäure und es scheidet sich Phenylalkohol ab, der die meiste Salicylsäure gelöst enthält; man schüttelt mit einer gesättigten Lösung von kohlensaurem Ammonium, concentrirt die wässrige Lösung, filtrirt nach dem Eintreten der sauren Reaction von etwas Harz und fällt aus dem Filtrat mit Salzsäure die Salicylsäure.

Die Salicylsäure krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten der weingeistigen Lösung in grossen, vierseitigen Säulen, aus heisser, wässriger Lösung in langen Nadeln, schmilzt bei 159°, erstarrt wieder bei 157°, lässt sich bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimiren, zerfällt aber bei raschem Erhitzen und besonders leicht nach dem Mengen mit Glaspulver oder Kalk, in Phenylalkohol und Kohlensäure, löst sich leicht in Weingeist, Aether und kochendem Wasser, schwer in kaltem Wasser.

Mit Natriumamalgam giebt die saure Lösung der Salicylsäure salicylige Säure und andere Producte.

Die Salicylsäure liefert bei Behandlung mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure Ameisensäure.

Bei Einwirkung von Chlor und Brom werden 1, 2 oder 3 At. H substituirt. Jod wirkt auf die wässrige Lösung der Salicylsäure nur in der Wärme ein und bildet beim Zusammenschmelzen mit trockner Salicylsäure verschiedene Jodsubstitutionsproducte und einen rothen amorphen Körper (siehe Salicylsäureanhydrid). Concentrirte Salpetersäure und eine Mischung derselben mit Schwefelsäure verwandeln die Salicylsäure in der Kälte in Nitrosalicylsäure, beim Erwärmen in Pikrinsäure und Kohlensäure. Schwefelsäureanhydrid verbindet sich mit ihr zu Sulfosalicylsäure. Salzsäure und chlorsaures Kalium bilden Chloranil.

Beim Erhitzen der Salicylsäure (oder des Gaultheriaöls) mit Phosphorchlorid auf 180° bis 200° geht Phosphoroxychlorid über und der Rückstand giebt mit Wasser nur Salicylsäure; unterwirft man der Destillation, so liefert das Destillat mit Wasser nur Chlorsalylsäure und es enthält ausser dem Chlorsalylchlorür und Phosphoroxychlorid noch Phosphorchlorür (Kekulé, Ann. 117, 148): dass bei dieser Destillation Chlorsalylchlorür (Chlorür der Chlorbenzoesäure) auftritt, fand schon Chiozza (Ann. 83, 318). Zugleich sollen nach Kolbe (Ann. 115, 183) neben Chlorsalylchlorür noch Salicylchlorür und auch eine Verbindung $Є_7 H_4 Cl_4$ im Destillat sein. Couper endlich will das Chlorür der Phosphosalicylsäure bei der gleichen Operation erhalten haben (Ann. 109, 369), welches aber Kekulé (l. c.) nicht bestätigt fand; vielmehr beobachtete der letztere, dass bei 280° Verkohlung des Retorteninhalts eintrat, während das Chlorür der Phosphosalicylsäure bei 285° bis 295° überdestilliren soll. — Im Organismus verwandelt sich die Salicylsäure in Salicylursäure.

Die Salicylsäure färbt Lösungen des Eisenoxyds tief violett. — Die sauren Salze der Salicylsäure sind vorzüglich von Cahours (Ann. 52, 340) und Piria (Jahresber. 1855, 485) untersucht; letzterer stellte auch zuerst die neutralen Salze dar.

Salicylsaures Ammonium. Saures, $Є_7 H_5 (NH_4) Θ_3$. In Wasser leicht lösliche Krystalle. — Salicylsaures Kalium. Saures, $2(Є_7 H_5 K Θ_3) + H_2 Θ$. In Wasser, Weingeist und Aether lösliche, seideglänzende Nadeln, die bei 175° das Krystallwasser verlieren. — Salicylsaures Barium. Neutrales, $Є_7 H_4 Ba_2 Θ_3 + 2 H_2 Θ$. Starkes Barytwasser wird zu einer kochenden concentrirten Lösung des sauren Salzes gefügt, worauf sich weisse Krystallblättchen abscheiden. Nach dem Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser kleine, concentrisch gruppirte, weisse Nadeln, die alkalisch reagiren, an der Luft Kohlensäure anziehen und bei 140° das Krystallwasser verlieren. — Saures, $2(Є_7 H_5 Ba Θ_3) + H_2 Θ$. Salicylsäure wird mit kohlensaurem Barium und Wasser gekocht. Leicht lösliche, seideglänzende, strahlig vereinigte Nadeln, die erst bei 218° das Krystallwasser vollständig verlieren. — Wird Jodtinctur zur Lösung des sauren Salzes gefügt, so verschwindet die Farbe der ersteren nicht; die kalt gesättigte Lösung des neutralen Salzes wird durch Jodtinctur sofort zersetzt und Salzsäure fällt aus der von etwas überschüssigem Jod noch schwach gelblichen Lösung ein Gemenge von Salicylsäure, Mono-, Di- und Trijodsalicylsäure (Kolbe und Lautemann, Ann. 115, 175). — Salicylsaures Calcium,

Neutrales, $C_7H_4Ca_2O_3 + H_2O$. Eine heisse mit Zucker vermischte Lösung des sauren Salzes wird mit einer siedenden Lösung des Kalks in Zuckerwasser vermischt. Schweres, aus glänzenden Körnchen bestehendes Krystallpulver; in Wasser ist es fast unlöslich und von Kohlensäure wird es zersetzt. Das Krystallwasser entweicht bei 180°. — Saures, $C_7H_5CuO_3 + H_2O$. Aus kohlensaurem Calcium und wässriger Salicylsäure dargestellt bildet es grosse, in Wasser ziemlich lösliche Oktaeder. — Salicylsaures Blei. Neutrales, $C_7H_4Pb_2O_3$. Schwerer krystallinischer Niederschlag, der durch basisch essigsaures Blei in einer Lösung des sauren Salzes hervorgebracht wird. — Saures, $2(C_7H_5PbO_3) + H_2O$. Bleizucker fällt die concentrirte Lösung des salicylsauren Ammoniums; der Niederschlag in heissem Wasser gelöst schiesst in schönen durchsichtigen Krystallen wieder an. — Salicylsaures Kupfer. Neutrales, $C_7H_4Cu_2O_3 + H_2O$. Gelbgrünes, leichtes Pulver, das beim Erhitzen des sauren Salzes mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wasser zurückbleibt; bei 180° wird es zersetzt. — Saures, $C_7H_5CuO_3 + 2H_2O$. Das saure Bariumsalz wird mit schwefelsaurem Kupfer zersetzt und das Filtrat verdunstet; lange blaugrüne Nadeln, die unter 100° das Krystallwasser verlieren und olivenfarben werden, über 100° schmelzen und Salicylsäure entwickeln. In Wasser, Weingeist und Aether sind sie leicht löslich, beim Kochen mit wenig Wasser verwandeln sie sich in eine harzähnliche Masse und zerlegen sich in freie Säure und das neutrale Salz. — Salicylsaures Kupfer-Kalium, $C_7H_4CuKO_3 + 2H_2O$. Salicylsäure wird unter Umrühren in eine Lösung von weinsaurem Kupfer in Kalilauge eingetragen, der gebildete Krystallbrei abgepresst und aus warmem Wasser umkrystallisirt. Leicht lösliche, kleine, smaragdgrüne Tafeln. Chlorbarium fällt aus ihrer Lösung salicylsaures Kupfer-Barium. — Salicylsaures Silber. Saures, $C_7H_5AgO_3$. Aus heisser, wässriger Lösung krystallisirt es in glänzenden Nadeln. — Aether der Salicylsäure siehe §. 468.

Chlorsalicylsäure, $C_7H_5ClO_3$ (Cahours, Ann. 52, 333). — Sie bildet sich, wenn man Chlor auf überschüssige trockne Salicylsäure einwirken lässt, ist dann aber schwierig von der unveränderten Salicylsäure zu trennen. Ferner wenn Chlor nicht im Ueberschuss durch eine wässrige Lösung des salicylsauren Kaliums geleitet wird; die Flüssigkeit färbt sich braun, setzt einen grauen Bodensatz ab und Salzsäure bringt jetzt einen weissen, grösstentheils aus Chlorsalicylsäure bestehenden Niederschlag hervor.

Bichlorsalicylsäure, $C_7H_4Cl_2O_3$ (Cahours l. c.). — Chlor lässt man im Ueberschuss auf gepulverte Salicylsäure einwirken oder leitet durch die wässrige Lösung des salicylsauren Kaliums so lange Chlor, als noch ein Niederschlag (bichlorsalicylsaures Kalium) entsteht. Dieser Niederschlag wird mit etwas Wasser gewaschen, aus schwachem Weingeist umkrystallisirt und mit Salzsäure zerlegt. — Die abgeschiedene Bichlorsalicylsäure krystallisirt aus concentrirter weingeistiger Lösung in weissen Nadeln und Schuppen aus verdünnter bei freiwilliger Verdunstung in ausgebildeten, harten Oktaedern, löst sich leicht in Weingeist und Aether, wenig in siedendem Wasser, in gelinder Wärme auch in Schwefelsäure und fällt daraus beim Erkalten zum Theil wieder nieder. Salpetersäure löst sie beim Kochen vollständig und beim Erkalten scheiden sich gelbe Blätter ab. Bei wiederholter Destillation mit Sand und wenig Baryt zerfällt sie in Kohlensäure und Bichlorphenylalkohol. — Das Ammoniumsalz und Kaliumsalz, $C_7H_3Cl_2KO_3$, sind wenig löslich in Wasser, das Bleisalz und Silbersalz sind weisse Niederschläge.

Bromsalicylsäure, $C_7H_5BrO_3$ (Cahours l. c.). — Brom wird tropfenweise und unter fortwährendem Reiben zu Salicylsäure gefügt, und damit aufgehört, wenn noch etwas Salicylsäure unverändert geblieben ist; letztere entfernt man durch Waschen mit kaltem Weingeist und löst den Rückstand in kochendem Weingeist. — Die Bromsalicylsäure krystallisirt in farblosen,

harten, glänzenden Prismen, löst sich leicht in Weingeist und Aether, besonders in der Wärme, wenig in kochendem Wasser, schmilzt in nicht sehr hoher Temperatur und zersetzt sich bei der Destillation; durch wiederholte Destillation mit Sand und etwas Baryt wird sie vollständig in Kohlensäure und Bromphenylalkohol zerlegt. Ihre Salze mit alkalischer Basis sind weniger löslich, als die salicylsauren. In Eisenoxydlösungen bringt sie eine violette Färbung hervor.

Bibromsalicylsäure, $C_7H_4Br_2O_3$ (Cahours l. c.). — Ueberschüssiges Brom lässt man so lange auf Salicylsäure einwirken, bis sich keine Reaction mehr zeigt, wäscht mit Wasser, löst in heissem Ammoniak, zerlegt das beim Erkalten herauskrystallisirende Ammoniumsalz mit Salzsäure und reinigt die abgeschiedene Bibromsalicylsäure durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist. — Ueberschüssiges Brom fällt aus der Lösung des salicylsauren Kaliums bibromsalicylsaures Kalium. — Die Bibromsalicylsäure krystallisirt in farblosen Prismen, löst sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, schmilzt bei etwa 150° und zerfällt bei mehrmaliger Destillation mit Sand und Baryt in Kohlensäure und Bibromphenylalkohol. Kochende Salpetersäure verwandelt sie in gelbe, der Pikrinsäure gleichende Krystalle. Die Salze mit alkalischer Basis sind noch weniger löslich als die der Bromsalicylsäure.

Tribromsalicylsäure, $C_7H_3Br_3O_3$ (Cahours l. c.). — Die vorige Säure wird im feingepulverten Zustande mit überschüssigem Brom 25 bis 30 Tage dem Sonnenlicht ausgesetzt, das Product mit Wasser gewaschen und wiederholt aus Weingeist umkrystallisirt. — Kleine, gelbliche, harte, leicht pulverisirbare Prismen, in Wasser nicht, in Weingeist ziemlich, in Aether leicht löslich und bei der Destillation mit Sand und Baryt in Tribromphenylalkohol, Kohlensäure und eine ölige Substanz zerfallend. Kochende Salpetersäure verwandelt sie in eine gelbe krystallinische Masse. — Das Ammonium-, Kalium- und Natriumsalz sind fast unlöslich in kaltem Wasser, das Silbersalz ist ein orangerother, das Bleisalz ein gelber Niederschlag.

Jodsalicylsäure (Kolbe und Lautemann, Ann. 115, 198). — Ein Gemenge von Jod-, Bijod- und Trijodsalicylsäure entsteht beim Eintropfen von Jodtinctur in eine Lösung des neutralen salicylsauren Bariums, der mit Salzsäure erhaltene Niederschlag giebt mit kochendem Wasser Auszüge, von welchen der erstere besonders reich an Salicylsäure, die folgenden an Jodsalicylsäure und Bijodsalicylsäure sind, und ungelöst bleibt Trijodsalicylsäure; eine scharfe Trennung lässt sich auf diesem Wege nicht erreichen.

Die Dijodsalicylsäure giebt mit kohlensaurem Kalium Gallussäure (§. 349. Lautemann, Ann. 118, 124); die Jodsalicylsäure liefert bei gleicher Behandlung Carbobrenzcatechinsäure, die mit der Protocatechinsäure (§. 357) isomer, wahrscheinlich sogar identisch ist und sich bei trockner Destillation auch zerlegt in Kohlensäure und Brenzcatechin (Lautemann, Ann. 118, 372).

Nitrosalicylsäure (Indigsäure, Anilsäure), $C_7H_5(NO_2)O_3$, oder $2(C_7H_5(NO_2)O_3) + 3H_2O$. — Sie wurde schon früh (1806) von Fourcroy und Vauquelin aus Indigo mit Salpetersäure darge-

stellt, später auf demselben Wege von Chevreul, Buff (Schweigger's Journ. 51, 38; 54, 163) und Dumas (Ann. 9, 79; 39, 59) erhalten und von Letzterem zuerst die Zuammensetzung richtig ermittelt; Gerhardt (Journ. f. prakt. Chem. 25, 256) war der Erste, der sie für Nitrosalicylsäure ansprach; Marchand (ibid. 26, 397) und Gerhardt (ibid. 28, 95) stellten sie zuerst aus Salicylsäure mit Salpetersäure und Piria (Ann. 56, 35; 97, 253) aus Salicin mit Salpetersäure dar; diese aus Salicin dargestellte Säure wurde von Piria Anilotinsäure genannt und für verschieden von der Nitrosalicylsäure gehalten, aber Major (Jahresber. 1854, 628) und Strecker (Ann. 105, 299) bewiesen die Identität beider Säuren. Endlich hat Hofmann (Ann. 115, 279) sie bei Einwirkung der salpetrigen Säure auf Isatin gewonnen.

In ein kochendes Gemisch von 1 Th. concentrirter Salpetersäure und 10 bis 15 Th. Wasser trägt man so lange gepulverten (möglichst reinen) Indigo, als noch Gasentwickelung erfolgt, filtrirt nach längere Zeit fortgesetztem Kochen die heisse Flüssigkeit und zieht den Rückstand noch mehrere Male mit heissem Wasser aus. Beim Stehen der heissen Filtrate setzt sich unreine Nitrosalicylsäure ab, die man in heissem Wasser löst und mit kohlensaurem Blei in kleinen Portionen so lange versetzt, als sich noch Kohlensäure entwickelt; das warme Filtrat liefert nach einigen Minuten rothe Oeltropfen und aus der davon abgegossenen Flüssigkeit krystallisirt nach einiger Zeit nitrosalicylsaures Blei, von welchem durch Verdunsten der Mutterlauge noch mehr gewonnen wird; die warme Lösung des Bleisalzes zerlegt man endlich mit Salpetersäure. — In einem abgekühlten Gefäss übergiesst man unter Umrühren Salicylsäure mit rauchender Salpetersäure, wäscht mit kaltem Wasser und löst das harzige Product in kochendem Wasser (Gerhardt). — 1 Th. Salicin wird mit 10 Th. Salpetersäure von 1,16 spec. Gew. unter Schütteln gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur in einem verschlossenen Gefässe 8 Tage stehen gelassen; die ausgeschiedenen Krystalle treten an Aether Nitrosalicylsäure ab, während Helicin ungelöst bleibt (Piria, Major, Strecker).

Die Nitrosalicylsäure schiesst zuweilen in langen Nadeln mit Krystallwasser an — z. B. bei raschem Verdunsten der ätherischen Lösung —, welche schon über Schwefelsäure das Krystallwasser verlieren, oder auch in wasserfreien Nadeln oder Tafeln; sie löst sich leicht in Weingeist, Aether, in etwa 35 Th. kochendem Wasser und in 1538 Th. kaltem Wasser, schmilzt in gelinder Wärme und krystallisirt beim Erkalten in sechsseitigen Tafeln, sublimirt bei gelindem Erhitzen unverändert, zersetzt sich aber bei raschem Erhitzen. — Die heisse wässrige Lösung giebt mit Chlor oder Salzsäure und chlorsaurem Kalium Chloranil, mit Chlorkalk Chlorpikrin; beim Kochen mit Salpetersäure entsteht Pikrinsäure, von Schwefelammonium wird sie beim Kochen energisch zersetzt und mit Wasserstoff im Entstehungsmoment in Berührung löst sie sich mit blutrother Farbe in Wasser und setzt nach einiger Zeit rothe Flocken ab. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich ohne Zersetzung. Die Salze sind häufig gelb gefärbt und röthen die Lösungen des Eisenoxyds. — Nitrosalicylsaures Kalium. Saures, $Є_7 H_4 Ba (N Θ_2) Θ_3$. Hellgelbe, in kaltem Wasser und Weingeist wenig lösliche Krystalle. — Nitrosalicylsaures Barium. Neutrales, $Є_7 H_3 Ba_2 (N Θ_2) Θ_3 + 3 H_2 Θ$. Das saure Salz wird mit Barytwasser gekocht oder die heisse Lösung desselben mit Ammoniak gefällt. Gelbes Pulver, in kaltem Wasser wenig, in heissem mehr löslich; verliert bei 140° $2 H_2 Θ$. — Saures, $Є_7 H_4 Ba (N Θ_2) Θ_3 + 2 H_2 Θ$. Büschelförmig vereinigte, gelbe Nadeln,

die bei 100° das Krystallwasser verlieren. — Nitrosalicylsaures Blei. Neutrales, $2(\bar{C}_7H_3Pb_2(N\Theta_2)\Theta_3) + H_2\Theta$. Bei Behandlung des neutralen Salzes mit heissem Ammoniak bleibt es als dunkelgelbes, unlösliches Pulver. — Saures, $2(\bar{C}_7H_4Pb(N\Theta_2)\Theta_3) + H_2\Theta$. Heisse, wässrige Nitrosalicylsäure wird so lange mit kohlensaurem Blei vermischt, als Aufbrausen erfolgt; beim Erkalten des heissen Filtrats setzen sich undeutliche gelbe Krystalle ab, die in Wasser löslicher sind als die freie Säure. — Nitrosalicylsaures Silber. Saures, $\bar{C}_7H_4Ag(N\Theta_2)\Theta_3$. Hellgelber Niederschlag, der das Ammoniumsalz in salpetersaurer Silberlösung hervorbringt; aus heissem Wasser krystallisirt es in gelben, sternförmig vereinigten Nadeln.

Binitrosalicylsäure, $\bar{C}_7H_4(N\Theta_2)_2\Theta_3 + H_2\Theta$. — Von Cahours 1849 (Ann. 69, 230) aus Binitromethylsalicylsäure mit Kali abgeschieden und von Stenhouse (Ann. 78, 1) durch Erwärmen des wässrigen Extractes der Zweige von Populus balsamifera und nigra mit verdünnter Salpetersäure dargestellt. — Die saure Flüssigkeit wird im Wasserbade verdunstet, der Rückstand in heissem Wasser gelöst, filtrirt, wieder verdunstet und mit kohlensaurem Kalium neutralisirt; es entsteht ein Niederschlag von pikrinsaurem und binitrosalicylsaurem Kalium, von welchen sich das letztere schon in der Kälte in kohlensaurem Kalium löst und dann durch Kochen mit überschüssiger Salzsäure zersetzt wird; die Säure wird schliesslich durch häufiges Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. — Binitromethylsalicylsäure kocht man einige Minuten mit concentrirter Kalilauge, worauf sich neutrales, binitrosalicylsaures Kalium in rothen Krystallen abscheidet; verdünnte Salpetersäure zerlegt es beim Kochen nur unter Bildung des sauren Salzes, frei von Kalium erhält man die Säure durch Lösen des neutralen Salzes in 50° (bei 100° tritt Zersetzung ein) warmer concentrirter Schwefelsäure und Vermischen mit Wasser. — Seideglänzende Nadeln oder farblose, harte Säulen, die kaum in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser und schwierig in Alkohol und Aether löslich sind, das Krystallwasser im Vacuum verlieren, beim gelinden Erhitzen schmelzen und unzersetzt sublimiren. Die Binitrosalicylsäure wird von kochender Salpetersäure in Pikrinsäure, von Salzsäure und chlorsaurem Kalium in Chloranil und beim Kochen mit Wasser und Chlorkalk in Chlorpikrin verwandelt. — Eisenoxydlösungen werden roth gefärbt.

Binitrosalicylsaures Kalium. Neutrales, $2(\bar{C}_7H_2K_2(N\Theta_2)_2\Theta_3) + H_2\Theta$. Schöne gelbrothe Nadeln, die sich bei anhaltendem Kochen mit Kali zu zersetzen scheinen. — Saures, $\bar{C}_7H_3K(N\Theta_2)_2\Theta_3$. Das vorige Salz liefert beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure diese Verbindung in kleinen citronengelben Krystallen, welche sich wenig in kaltem Wasser, nicht in Weingeist und Aether lösen. — Binitrosalicylsaures Barium. Neutrales, $2(\bar{C}_7H_2Ba_2(N\Theta_2)_2\Theta_3) + H_2\Theta$. Sehr kleine Krystalle, welche kochendes Barytwasser aus der heissen wässrigen Lösung der Säure fällt. — Saures, $\bar{C}_7H_3Ba(N\Theta_2)_2\Theta_3$. Man setzt nur so lange heisses Barytwasser zur kochenden Säurelösung, als der Niederschlag beim Umschütteln noch wieder verschwindet; beim Erkalten setzen sich Krystallkörner ab. — Binitrosalicylsaures Silber. Saures, $\bar{C}_7H_3Ag(N\Theta_2)_2\Theta_3$. Kleine Krystallkörner, aus der Lösung des kohlensauren Silbers in der heissen wässrigen Säure sich absetzend.

Sulfosalicylsäure, $\left.\begin{matrix}\bar{C}_6''H_4\\ \bar{C}''\Theta\\ S''\Theta_2\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_3$ (Mendius, Ann. 103, 39). — Auf trockne gepulverte Salicylsäure leitet man die Dämpfe des Schwefelsäureanhydrids, löst die gebildete gummiartige Masse in Wasser, sättigt mit kohlensaurem

Barium und verdunstet das Filtrat; aus den dann anschiessenden Krystallen des sulfosalicylsauren Bariums scheidet man mit Schwefelsäure die Sulfosalicylsäure ab. — Die Sulfosalicylsäure krystallisirt beim Verweilen der concentrirten wässrigen Lösung über Schwefelsäure in langen, concentrisch gruppirten, seideglänzenden Nadeln, die an der Luft Feuchtigkeit anziehen und in jedem Verhältniss in Wasser, Weingeist und Aether löslich sind, bei 120° schmelzen, beim Erkalten zu einer strahligen Masse wieder erstarren und in höherer Temperatur sich zersetzen unter Auftreten von Salicylsäure und Phenylalkohol. Die Sulfosalicylsäure kann mit Salzsäure oder Salpetersäure ohne Zersetzung gekocht werden, beim Erhitzen mit einer Mischung beider zeigen sich jedoch Krystalle von Chloranil. Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure scheint eine Disulfosäure zu entstehen, wahrscheinlich Disulfophenolsäure. Die Lösungen des Eisenoxyds werden von Sulfosalicylsäure violett gefärbt.

Die Sulfosalicylsäure ist zweibasisch. Ihre Salze verlieren das Krystallwasser erst zwischen 180° und 200°.

Sulfosalicylsaures Ammonium ist nicht in fester Form bekannt. — Sulfosalicylsaures Kalium. Neutrales, $C_7H_4K_2SO_6 + 2H_2O$. Aus heissem Weingeist in kleinen Krystallgruppen anschiessend, die in Wasser sehr löslich sind. — Saures, $C_7H_5KSO_6 + 2H_2O$. Feine, zu grossen Kugeln vereinigte Nadeln, leicht in Wasser, nicht in Weingeist löslich. — Sulfosalicylsaures Kalium-Natrium, $C_7H_4KNaSO_6 + 4H_2O$. Kleine, stark seideglänzende Prismen. — Sulfosalicylsaures Barium. Neutrales, $C_7H_4Ba_2SO_3 + 3H_2O$. Kleine concentrisch gruppirte harte Krystalle oder weiche seideglänzende Nadeln, oder weiche rundliche Warzen, in heissem Wasser leicht, in kaltem weniger, in Weingeist und Aether nicht löslich. — Saures, $C_7H_5BaSO_6 + 2H_2O$. Gut ausgebildete, durchsichtige Prismen, die sich leicht in Wasser, nicht in Alkohol lösen. — Sulfosalicylsaures Blei. Neutrales, $C_7H_4Pb_2SO_6$. Kleine Warzen, die wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich sind. — Sulfosalicylsaures Silber. Neutrales, $C_7H_4Ag_2SO_6 + H_2O$. Silberoxyd wird in eine heisse concentrirte Lösung der Sulfosalicylsäure eingetragen; beim Erkalten bildet sich eine Gallerte, welche sich nach einiger Zeit in ein schweres, aus kleinen runden Kugeln bestehendes Pulver verwandelt; in kaltem Wasser ist es schwer, in heissem leicht löslich.

Sulfosalicylsäure-Aethyläther, $C_7H_4(C_2H_5)_2SO_6$. — Er bildet sich aus dem Silbersalz und Jodäthyl, aber nicht beim Einleiten von Salzsäuregas in eine weingeistige Lösung der Sulfosalicylsäure. — Aus heissem Weingeist setzt er sich in kleinen, weissen, seideglänzenden Krystallen ab, löst sich nicht in Wasser, schmilzt bei 56° und lässt sich mit Wasserdämpfen überdestilliren. Mit weingeistigem Ammoniak auf 100° erhitzt bildet er einen neutralen, braunen Syrup, der sich in Wasser, nicht in Aether löst.

§. 468. Salicylsäureäther. — Die neutralen Aether der Salicylsäure sind noch wenig untersucht. Cahours (Ann. 92, 315) stellte den Methyläther, $\left.\begin{matrix}C_7H_4O\\(CH_3)_2\end{matrix}\right\}O_2$, den Aethyl-Methyläther, $\left.\begin{matrix}C_7H_4O\\(C_2H_5)(CH_3)\end{matrix}\right\}O_2$, und Amyl-Methyläther, $\left.\begin{matrix}C_7H_4O\\(C_5H_{11})(CH_3)\end{matrix}\right\}O_2$, aus methylsalicylsaurem Kalium und Jodmethyl, Jodäthyl und Jodamyl dar, die er in zugeschmolzenen Röhren erhitzte. Es sind neutrale Verbindungen, von welchen die erste bei 248°, die zweite bei 262°, die dritte über 300° siedet.

Bei Einwirkung der genannten Alkoholjodüre auf die Kaliumverbindungen der Aethylsalicylsäure wurden entsprechende Verbindungen gewonnen.

Methylsalicylsäure, Gaultheriaöl, $\left.\begin{matrix}Є_7H_4Θ\\(ЄH_3)H\end{matrix}\right\}Θ_2$. — Von Cahours wurde 1843 das Wintergreenöl (von Gaultheria procumbens) für Methylsalicylsäure erkannt und gleichzeitig diese Verbindung aus Holzgeist und Salicylsäure dargestellt; die Methylsalicylsäure wurde noch vorzüglich von Procter (Ann. 43, 66) und Gerhardt (Ann. 89, 362) untersucht.

Man unterwirft das Gaultheriaöl der Destillation und sammelt das bei 223° Uebergehende als reine Methylsalicylsäure. — 2 Th. Salicylsäure und 2 Th. Holzgeist werden mit 1 Th. concentrirter Schwefelsäure destillirt. — Farbloses, angenehm riechendes und süss gewürzhaft schmeckendes Oel, das bei 223°,7 siedet und bei 0° das spec. Gew. 1,1969 besitzt. Es löst sich wenig in Wasser, leicht in Weingeist und Aether. Die wässrige Lösung färbt Eisenoxydlösungen violett.

Von Chlor und Brom werden je nach der angewandten Menge dieser Stoffe 1 oder 2 At. H substituirt, Salpetersäure erzeugt Nitromethylsalicylsäure und eine Mischung von concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure Bi- oder Trinitromethylsalicylsäure. Beim Erhitzen mit Phosphorchlorid auf 160° entwickeln sich Chlormethyl, Salzsäure und wenig Phosphorchlorid und der Rückstand enthält Salicylchlorür und andere Verbindungen (Gerhardt, l. c. und Traité de Chimie 3, 343). Wird die Methylsalicylsäure mit Phosphorchlorid destillirt, so bilden sich nach Couper (Ann. 109, 369) dieselben Producte, wie bei gleicher Behandlung der Salicylsäure (vergl. §. 470). Die Chlorüre der Säuren erzeugen unter Salzsäureentwickelung eigenthümliche Verbindungen, z. B. Benzoylchlorür die Verbindung: $\left.\begin{matrix}Є_7H_4Θ\\(ЄH_3)(Є_7H_5Θ)\end{matrix}\right\}Θ_2$ (Gerhardt).
Benzoyl-Salicylsäure-Methyläther.

Bei der Destillation mit Baryt entstehen Anisol und kohlensaures Barium. Ammoniak zerlegt die Methylsalicylsäure in Salicylaminsäure und Holzgeist. Mit Aethylamin und Biäthylamin bilden sich salicylsaure Salze dieser Basen; Anilin ist auch bei 250° ohne Einwirkung. Kalium entwickelt aus der erwärmten Methylsalicylsäure ein Gas, die Masse erstarrt und entzündet sich nach einiger Zeit. In der Kälte erzeugen concentrirte Kalilauge oder Natronlauge Niederschläge von methylsalicylsaurem Kalium und Natrium, beim Erwärmen bildet sich salicylsaures Salz und Methylalkohol wird in Freiheit gesetzt.

Methylsalicylsaures Kalium, $Є_8H_7KΘ_3$. — Der durch concentrirte Kalilauge in der Methylsalicylsäure hervorgebrachte Niederschlag wird mit wenig kaltem Wasser gewaschen, abgepresst und in absolutem Weingeist gelöst; die Lösung scheidet beim Verdunsten im Vacuum feine weisse Nadeln ab, die sich in Wasser, Weingeist und Aether lösen. — Methylsalicylsaures Barium, $2(Є_8H_7BaΘ_3) + H_2Θ$. Weisse Krystallschuppen, die Methylsalicylsäure aus heissem Barytwasser fällt. Bei der Destillation liefern sie Anisol. — Die Lösung des Kaliumsalzes bringt in vielen Metallsalzlösungen Niederschläge hervor.

Chlormethylsalicylsäure, $\left.\begin{matrix}\mathrm{C}_7\mathrm{H}_3\mathrm{Cl}\Theta\\(\mathrm{C}\mathrm{H}_3)\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta_2$ (Cahours, Ann. 52, 329). — Sie entsteht bei Einwirkung von wenig Chlor auf Methylsalicylsäure, ist aber schwierig zu reinigen.

Bichlormethylsalicylsäure, $\left.\begin{matrix}\mathrm{C}_7\mathrm{H}_2\mathrm{Cl}_2\Theta\\(\mathrm{C}\mathrm{H}_3)\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta$ (Cahours, l. c. Procter, Ann. 48, 66). — Chlorgas wird bis zum Aufhören der Einwirkung in Methylsalicylsäure geleitet und die gelbe krystallinische Masse aus Weingeist umkrystallisirt. Farblose Tafeln oder Nadeln, die bei 104° schmelzen, beim Erkalten wieder krystallisiren und in höherer Temperatur sublimiren, sich in Weingeist und Aether, aber nicht in Wasser lösen. Chlor im Sonnenlicht wirkt nicht darauf ein; bei der Destillation mit Cyankalium oder Cyanquecksilber entwickeln sich weisse Dämpfe, die sich zu einem eigenthümlich riechenden, allmälig zu Nadeln erstarrenden Oel condensiren. Kalilauge löst die Bichlormethylsalicylsäure, Salzsäure fällt sie aus der Lösung wieder und beim Abdampfen bleibt ein rothes Salz. In wässrigem Ammoniak löst sie sich langsam unter Bildung eines chlorhaltigen Amids; in Ammoniakgas entsteht eine graue Masse, welche nach dem Waschen mit Wasser (wodurch Salmiak entzogen zu werden scheint) aus der Lösung in heissem Weingeist in gelben Blättchen krystallisirt; Kali löst dieselben ohne Ammoniakentwickelung.

Brommethylsalicylsäure, $\left.\begin{matrix}\mathrm{C}_7\mathrm{H}_3\mathrm{Br}\Theta\\(\mathrm{C}\mathrm{H}_3)\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta_2$ (Cahours, l. c.). — Brom wird in kalt gehaltene Methylsalicylsäure getröpfelt, das Product mit schwachem Weingeist gewaschen und in kochendem Weingeist gelöst, aus dem zuerst glänzende Blättchen von Bibrommethylsalicylsäure und nach dem Eindampfen aus der letzten Mutterlauge seideglänzende Nadeln von Brommethy - salicylsäure anschiessen.

Sie riechen eigenthümlich, schmelzen bei 55°, lassen sich unzersetzt sublimiren und sind in Weingeist und Aether, aber nicht in Wasser löslich. Bei der Destillation mit Cyanquecksilber entsteht eine cyanhaltige Verbindung; Ammoniak löst sie erst nach längerer Zeit; mit concentrirter Kalilauge bildet sich in Essigsäure leicht lösliches brommethylsalicylsaures Kalium, beim Kochen damit bromsalicylsaures Kalium.

Bibrommethylsalicylsäure, $\left.\begin{matrix}\mathrm{C}_7\mathrm{H}_2\mathrm{Br}_2\Theta\\(\mathrm{C}\mathrm{H}_3)\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta_2$ (Cahours, l. c.). — Darstellung siehe vorige Verbindung. — Glänzende Säulen, die bei 145° schmelzen und in höherer Temperatur verdampfen, sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether lösen, von Brom nicht verändert werden, bei der Destillation mit Cyanquecksilber eine cyanhaltige Verbindung liefern, mit kalter Kali- oder Natronlauge bibromsalicylsaure Salze bilden und beim Kochen mit diesen Reagentien zersetzt werden.

Nitromethylsalicylsäure, $\left.\begin{matrix}\mathrm{C}_7\mathrm{H}_3(\mathrm{N}\Theta_2)\Theta\\(\mathrm{C}\mathrm{H}_3)\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta_2$ (Cahours, l. c.). — Rauchende Salpetersäure tropft man in kalt gehaltene Methylsalicylsäure, wäscht die Krystallmasse mit heissem Wasser und krystallisirt mehreremal aus

kochendem Weingeist. — Feine, gelbliche Nadeln, die bei 88⁰ bis 90⁰ schmelzen, bei vorsichtigem Erhitzen sich zum Theil unzersetzt verflüchtigen, sich wenig in kochendem Wasser, ziemlich leicht in kochendem Weingeist lösen. Von rauchender Salpetersäure wird die Nitromethylsalicylsäure in gelinder Wärme in die Binitroverbindung verwandelt, Ammoniak löst sie nach längerer Zeit und die Lösung enthält Nitrosalicylaminsäure, Kali- und Natronlauge lösen sie leicht zu nitromethylsalicylsauren Salzen, beim Kochen tritt aber Zersetzung unter Bildung von Nitrosalicylsäure ein.

Binitromethylsalicylsäure, $\left.\begin{matrix} C_7H_2(NO_2)_2O \\ (CH_3)H \end{matrix}\right\}O_2$ (Cahours, Ann. 69, 230). — In ein abgekühltes Gemisch von rauchender Schwefelsäure und Salpetersäure wird Methylsalicylsäure getropft, die klare gelbe Lösung nach einigen Minuten mit dem achtfachen Wasser vermischt und der Niederschlag aus kochendem Weingeist umkrystallisirt; die Mutterlauge enthält Trinitromethylsalicylsäure, welche in gelblichen Tafeln krystallisirt, aber immer mit Pikrinsäure verunreinigt ist. — Fast farblose Krystallschuppen, schwerer als Wasser, bei 124⁰ bis 125⁰ schmelzend und beim Erkalten zu einer faserigen Masse erstarrend, bei vorsichtigem Erhitzen vollständig in dünnen, glänzenden Blättchen sublimirend, bei raschem Erhitzen verpuffend; Wasser löst sie auch in der Siedhitze nicht, kalter Weingeist löst sie wenig, kochender ziemlich leicht. Rauchende Salpetersäure löst die Binitromethylsalicylsäure in gelinder Wärme unverändert, bei anhaltendem Kochen wird Pikrinsäure gebildet. Concentrirte Schwefelsäure löst sie in der Wärme unverändert, bei 75⁰ bis 80⁰ entweicht Kohlensäure, und wenn diese Temperatur nicht überschritten wird, entsteht eine rothe Lösung, aus der Wasser kleine gelbe Nadeln fällt, die sich in kochendem Wasser oder Weingeist lösen und beim Erkalten wieder herauskrystallisiren; mit der Schwefelsäure über 100⁰ erwärmt, erfolgt eine tiefer eingreifende Zersetzung und Wasser fällt dann braune Flocken. — Beim Lösen in Ammoniak bilden sich gelbe, in kaltem Wasser wenig lösliche Nadeln von binitromethylsalicylsaurem Ammonium, $C_8H_5(NO_2)_2(NH_4)O_3$, in dessen Lösung salpetersaures Silber einen gelben Niederschlag, $C_8H_5(NO_2)_2AgO_3$, hervorbringt. Kali- und Natronlauge bilden ebenfalls krystallisirende Salze, wird aber mit den concentrirten Laugen gekocht, so erfolgt Zersetzung in Holzgeist und Binitrosalicylsäure.

Aethylsalicylsäure, $\left.\begin{matrix} C_7H_4O \\ (C_2H_5)H \end{matrix}\right\}O_2$. — Von Cahours 1844 entdeckt (Ann. de Chim. et de Phys. [3.] 10, 360; ferner Baly, Ann. 70, 269. Gerhardt, Ann. 89, 363). — Man destillirt 4 Th. Weingeist mit 3 Th. Salicylsäure und 2 Th. Schwefelsäure, wäscht das Destillat mit sehr verdünntem Ammoniak, trocknet und rectificirt es. — Das Product aus Salicylsäure und Phosphorchlorid (Salicylchlorür) wird mit Weingeist behandelt. — Farbloses Oel von 1,1843 spec. Gew. bei 20⁰, das bei 221⁰ siedet und der Methylsalicylsäure ähnlich riecht. Bei der Destillation mit Aetzbaryt geht Phenetol über. — Die übrigen Eigenschaften und Zersetzungen sind vollkommen wie bei der Methylsalicylsäure.

Die bis jetzt bekannten Substitutionsproducte, über deren Darstellung die entsprechenden Verbindungen der Methylsalicylsäure verglichen werden können, sind:

Bichloräthylsalicylsäure, $\left.\begin{matrix}C_7H_2Cl_2\Theta\\(C_2H_5)H\end{matrix}\right\}\Theta_2$. — Farblose Tafeln (Cahours, Ann. 74, 312).

Bromäthylsalicylsäure, $\left.\begin{matrix}C_7H_3Br\Theta\\(C_2H_5)H\end{matrix}\right\}\Theta_2$. — Feine Nadeln (Cahours, Ann. de Chim. et de Phys. [3.] 10, 341).

Bibromäthylsalicylsäure, $\left.\begin{matrix}C_7H_2Br_2\Theta\\(C_2H_5)H\end{matrix}\right\}\Theta_2$. — Perlglänzende Schuppen, nach dem Schmelzen zu Würfeln erstarrend (Cahours, Ann. de Chim. et de Phys. [3.] 10, 364).

Nitroäthylsalicylsäure, $\left.\begin{matrix}C_7H_3(N\Theta_2)\Theta\\(C_2H_5)H\end{matrix}\right\}\Theta_2$. — Gelbliche Nadeln (Cahours, Ann. de Chim. et de Phys. [3.] 10, 367).

Binitroäthylsalicylsäure, $\left.\begin{matrix}C_7H_2(N\Theta_2)_2\Theta\\(C_2H_5)H\end{matrix}\right\}\Theta_2$. — Gelblichweisse Schuppen (Cahours, Ann. 69, 235; 74, 315).

Amylsalicylsäure, $\left.\begin{matrix}C_7H_4\Theta\\(C_5H_{11})H\end{matrix}\right\}\Theta_2$ (Drion, Ann. 92, 313). — Man vermischt Salicylchlorür mit Amylalkohol in kleinen Quantitäten. — Farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit von angenehmem Geruch, die schwerer als Wasser ist, bei 270° siedet, mit kalter concentrirter Kalilauge amylsalicylsaures Kalium bildet und beim Kochen mit der Kalilauge in Salicylsäure und Amylalkohol zerlegt wird.

§. 468a. Acetyl-Salicylsäure, $\left.\begin{matrix}C_7\overset{''}{H}_4\Theta\\(C_2H_3\Theta)H\end{matrix}\right\}\Theta_2$. — Acetylchlorür wirkt schon in der Kälte heftig auf saures salicylsaures Natrium, die Masse wird zuerst flüssig, erhärtet aber bald und zerlegt sich sogleich mit einer verdünnten Sodalösung in Essigsäure und Salicylsäure (Gerhardt, l. c.). Bei der trocknen Destillation zerfällt sie nicht in Kohlensäure und Essigsäure-Phenyläther (Limpricht). Nach Gilm (Ann. 112, 181) wird eine ebenso zusammengesetzte Verbindung aus Salicylsäure und Acetylchlorür erhalten, die aber in büschelförmig gruppirten feinen Prismen krystallisirt; sie ist löslich in Alkohol, Aether und kochendem Wasser, schmilzt leicht und riecht etwas über den Schmelzpunkt erhitzt nach Essigsäure; sie liefert nach dem Auflösen in warmer Salpetersäure beim Verdünnen einen umzukrystallisirenden Niederschlag, der ein Gemenge der einfach und zweifach nitrirten Verbindung ist.

Benzoyl-Salicylsäure, $\left.\begin{matrix}C_7\overset{''}{H}_4\Theta\\(C_7H_5\Theta)H\end{matrix}\right\}\Theta_2$. — Sie wird aus Benzoylchlorür und saurem schwefligsaurem Natrium erhalten und scheidet sich beim Verdunsten der ätherischen Lösung zuerst als zähe, amorphe Masse ab, die jedoch bald krystallinisch erstarrt. Sie reagirt sauer, ist in Wasser unlöslich, löst sich leicht in Ammoniak und mit Aufbrausen in kohlensauren Alkalien und wird aus diesen Lösungen selbst nach längerem Stehen wieder unverändert gefällt. Die mit Ammoniak neutralisirte Lösung giebt mit vielen Metallsalzen Niederschläge,

wahrscheinlich von der Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix} C_7H_4O \\ (C_7H_5O)M \end{matrix}\right\} O_2$. — Bei trockner Destillation zerfällt die Benzoyl-Salicylsäure in Kohlensäure und Benzoesäure-Phenyläther (Gerhardt. Limpricht).

Benzoyl-Salicylsäure-Methyläther, $\left.\begin{matrix} C_7\overset{''}{H}_4O \\ (C_7H_5O)(CH_3) \end{matrix}\right\} O_2$. — Auf Methylsalicylsäure lässt man Benzoylchlorür einwirken. — Schöne rhombische Prismen, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist und Aether und unzersetzt destillirbar (Gerhardt, Ann. 89, 362).

Benzoyl-Salicylsäure-Aethyläther, $\left.\begin{matrix} C_7\overset{''}{H}_4O \\ (C_7H_5O)(C_2H_5) \end{matrix}\right\} O_2$ (Gerhardt, l. c.). — Aus kleinen Nadeln bestehende Krystallwarzen.

Toluyl-Salicylsäure, $\left.\begin{matrix} C_7\overset{''}{H}_4O \\ (C_8H_7O)H \end{matrix}\right\} O_2$ (Kraut, Centralbl. 1859, 84). — Gelbliche, zähe, amorphe Masse, die bei der Destillation Toluylsäure-Phenyläther liefert.

Cumyl-Salicylsäure-Methyläther, $\left.\begin{matrix} C_7\overset{''}{H}_4O \\ (C_{10}H_{11}O)(CH_3) \end{matrix}\right\} O_2$ (Gerhardt, l. c.). — Glänzende rhombische Blättchen.

Succinyl-Salicylsäure-Methyläther, $\left.\begin{matrix} (C_7\overset{''}{H}_4O)_2 \\ C_4\overset{''}{H}_4O_2 \\ (CH_3)_2 \end{matrix}\right\} O_4$ (Gerhardt, l. c.). — Grosse, rectanguläre Blätter, wenig löslich in Aether.

Succinyl-Salicylsäure-Aethyläther, $\left.\begin{matrix} (C_7\overset{''}{H}_4O) \\ C_4\overset{''}{H}_4O_2 \\ (C_2H_5)_2 \end{matrix}\right\} O_2$ (Drion, Ann. 92, 313). — Lange Nadeln, nicht in Wasser, wenig in Aether, leicht in kochendem Weingeist löslich; kochende Kalilauge zersetzt sie nicht.

§. 469. Anhydride der Salicylsäure. — Der Versuch das Salicylsäureanhydrid darzustellen wurde zuerst von Gerhardt (Ann. 87, 159) ausgeführt. Er liess auf 6 Aeq. saures salicylsaures Natrium 1 Aeq. Phosphorchlorid einwirken; der sehr harte Rückstand tritt an heissen Alkohol oder Aether eine Substanz ab, die beim Verdunsten als bald fest werdendes Oel zurückbleibt und die Zusammensetzung des Salicylsäureanhydrids, $C_{14}H_{10}O_5$, besitzt, wenn man die Salicylsäure einbasisch nimmt; dieses Salicylsäureanhydrid wird durch siedendes Wasser sauer reagirend.

Der in heissem Alkohol und Aether unlösliche und mit Wasser von den Natriumsalzen befreite Rückstand ist das eigentliche Anhydrid

der Salicylsäure, $C_7H_8O_2$, Salicylid genannt. Es ist amorph, weiss und pulverförmig, wird durch kochendes Wasser nicht verändert, löst sich nicht in kochendem Aether und wenig in kochendem Weingeist, schmilzt beim Erhitzen und erstarrt wieder zu einer durchscheinenden Masse. Kali verwandelt das Salicylid ziemlich rasch in salicylsaures Kalium.

Aehnliche Verbindungen, wie hier bei der Salicylsäure, sind auch bei der Milchsäure (§. 158) beobachtet: Das Salicylid, dem Lactid entsprechend, ist das eigentliche Anhydrid der zweibasischen Salicylsäure; die rationelle Formel der Verbindung $C_{14}H_{10}O_5$ ist vielleicht $\left.\begin{matrix} C_7\overset{''}{H}_4O \\ C_7\overset{''}{H}_4O \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_3$, sie besässe dann gleiche Constitution mit der Verbindung, welche beim Erhitzen des Glycolalkohols mit Bernsteinsäure auf 190° bis 200° entsteht, Succinoäthylensäure, $\left.\begin{matrix} \overset{''}{C_2}H_4 \\ C_4\overset{''}{H}_4O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_3$ (Lourenço, Ann. 115, 358), freilich bildet sie nicht wie diese letztere Salze.

Das Salicylsäureanhydrid zerfällt nicht, wie man aus dem Verhalten der Benzoyl-Salicylsäure vermuthen könnte, bei trockner Destillation in Kohlensäure und Phenyläther:

$$C_{14}H_{10}O_5 = 2\,CO_2 + C_{12}H_{10}O;$$

sondern es tritt ausser Phenylalkohol ein über 300° siedendes, harzig erstarrendes Oel und eine krystallinische Verbindung von der Zusammensetzung C_6H_4O auf. Letztere bildet kleine weisse Krystalle, schmilzt bei 156°, lässt sich unzersetzt destilliren, ist unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in heissem Alkohol und Aether; von concentrirter Schwefelsäure wird sie bei gelindem Erwärmen gelöst und von Wasser wieder unverändert gefällt, beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure bildet sich aber eine Sulfosäure, deren lösliches Bariumsalz in kleinen Warzen krystallisirt; von Brom wird sie gelöst und auf Zusatz von Wasser entsteht ein bromhaltiger Niederschlag, der aus weingeistiger Lösung in Nadeln anschiesst; die concentrirteste Salpetersäure löst sie in gelinder Wärme und nach einiger Zeit scheidet Wasser ein harziges Product ab, das beim Kochen mit absolutem Weingeist schmilzt, sich in einer grösseren Menge desselben löst und beim Verdunsten eine weiche, krystallinische Masse liefert (Limpricht).

Bei der Destillation des sauren salicylsauren Natriums mit überschüssigem Phosphorchlorid erhielten Kolbe und Lautemann (Ann. 115, 196) eine bei sehr hoher Temperatur übergehende zähe, syrupartige, an der Luft rauchende Flüssigkeit, aus der sich beim Stehen schöne tafelförmige Krystalle von der Zusammensetzung $C_{13}H_8O_2$ abscheiden; sie lösen sich nicht in Wasser, Alkohol und Alkalien, leicht in Aether und bleiben beim Verdunsten der ätherischen Lösung als wollige Krystallmasse. Ihre Bildung aus dem sogenannten Salicylsäurean-

hydrid erfolgt nach der Gleichung: $C_{14}H_{10}O_5 = C_{13}H_8O_2 + H_2O + CO_2$ und ihre rationelle Formel ist vielleicht $\left.\begin{matrix} C_7\overset{''}{H_4}O \\ C_6\overset{''}{H_4} \end{matrix}\right\} O$.

Eine hierher gehörige Verbindung wurde von denselben Chemikern (l. c.) beim Zusammenschmelzen eines Gemenges von 1 Mol. trockner Salicylsäure und 1 Mol. Jod gewonnen. Sie bleibt als rother, amorpher Körper, vom Ansehen des rothen Phosphors, zurück, wenn man die geschmolzene Masse mit Kalilauge auszieht, ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Ammoniak, Alkalien und Säuren, wird selbst von rauchender Schwefelsäure nicht verändert, löst sich aber in Schwefelkohlenstoff mit prachtvoll rother Farbe und scheidet sich beim Verdunsten wieder unverändert ab; die Zusammensetzung ist $C_{14}H_6J_4O_5$.

§. 470. Salicylchlorür. — Das Chlorür der zweibasischen Salicylsäure, welches $\left.\begin{matrix} C_7H_4O \\ Cl_2 \end{matrix}\right\}$ zusammengesetzt sein würde, ist noch unbekannt, aber ein Oxychlorid, $C_7H_4\left.\begin{matrix} H \\ O \\ Cl \end{matrix}\right\} O$, ist beim Erhitzen der Salicylsäure, der Methylsalicylsäure und des salicylsauren Natriums mit Phosphorchlorid erhalten, wenn auch noch nicht in so reinem Zustande, dass eine Analyse desselben genaue Resultate hätte liefern können.

Wird Gaultheriaöl oder Salicylsäure mit Phosphorchlorid auf 200° erhitzt, so gehen Phosphorchlorid, Phosphorchlorür, (Chlormethyl) und Salzsäure über und der rauchende Rückstand in der Retorte zeigt alle Eigenschaften des Salicyloxychlorids: Er liefert bei Behandlung mit Wasser Salicylsäure und mit den Alkoholen die sauren Aether der Salicylsäure (Gerhardt, Ann. 89, 363. Kekulé, Ann. 117, 148). Wird dieses Salicyloxychlorid destillirt, so geht es in Chlorsalylchlorür über (Kekulé) oder wenigstens findet sich im Destillat viel Chlorsalylchlorür neben Salicyloxychlorid (Chiozza, Ann. 83, 317. Drion, Ann. 92, 314); unterbricht man in irgend einer Periode die Destillation, so giebt der Rückstand mit Wasser Salicylsäure, der nur Spuren Chlorsalylsäure beigemengt sind; das Destillat liefert mit Wasser Chlorsalylsäure und mit kohlensaurem Ammonium ein Gemenge von Chlorsalylamid und salicylsaurem Ammonium. — Die grösste Ausbeute an Chlorsalylchlorür erhält man (Kolbe und Lautemann, Ann. 115, 184) bei Destillation des sauren salicylsauren Natriums mit Phosphorchlorid.

Nach Couper (Ann. 109, 369) ist die Einwirkung des Phosphorchlorids auf Gaultheriaöl und Salicylsäure eine ganz andere: Auf 1 Mol. Phosphorchlorid lässt man 1 Mol. Gaultheriaöl tropfen, wobei Salzsäure und Chlormethyl entweichen, unterwirft der Destillation, welche wenig Phosphoroxychlorid und zwischen 285° bis 295° eine farblose, schwach gelbe Flüssigkeit, Phosphosalicyloxychlorür, $\left.\begin{matrix} \overset{'''}{P}O \\ C_7\overset{''}{H_4}O \\ Cl_3 \end{matrix}\right\} O$,

liefert, während in der Retorte Kohle zurückbleibt. Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung:

$$C_7H_5(CH_3)\Theta_3 + PCl_5 = C_7H_4P\Theta_3,Cl_3 + HCl + CH_3Cl.$$

Mit Wasser zerlegt sich diese Verbindung in der Kälte langsam, in der Wärme sogleich in Phosphorsäure, Salicylsäure und Salzsäure:

$$C_7H_4P\Theta_3,Cl_3 + 4H_2\Theta = PH_3\Theta_4 + C_7H_6\Theta_3 + 3HCl.$$

Bei rascher Destillation zersetzt sie sich und über 300° geht ein neues Oxychlorür der Phosphosalicylsäure über: $\left.\begin{matrix}\overset{'''}{P}\Theta\\ C_7\overset{''}{H}_4\Theta\\ Cl\end{matrix}\right\}\Theta_2$. Beide Oxychlorüre ziehen Wasser aus der Luft an und zerlegen sich damit in Salzsäure und Phosphosalicylsäure, $\left.\begin{matrix}\overset{'''}{P}\Theta\\ C_7\overset{''}{H}_4\Theta\\ H_3\end{matrix}\right\}\Theta_4$, welche eine feste dreibasische Säure ist. — Diese Beobachtungen Couper's konnte Kekulé (l. c.) nicht bestätigen, welcher fand, dass bei 280° der Inhalt der Retorte verkohlt und nichts Flüchtiges bei 285° bis 295° übergeht.

§. 471. Amide der Salicylsäure. — Das neutrale Amid, $\left.\begin{matrix}C_7H_4\Theta\\ H_2\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2$, ist nicht bekannt.

Salicylaminsäure, $\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\ H\\ C_7\overset{''}{H}_4\Theta\end{matrix}\right\}N\\ \left.H\right\}\Theta\end{matrix}$. — Von Procter 1843 (Ann. 48, 69) entdeckt, dann von Cahours (Ann. de Chim. et de Phys. [3.] 10, 350) und Limpricht (Ann. 98, 256; 99, 249) untersucht. — Man hielt es, so lange die Salicylsäure noch als einbasische Säure betrachtet wurde, für das neutrale Salicylamid, $\left.\begin{matrix}C_7H_5\Theta_2\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N$.

Gaultheriaöl wird mit dem fünf- bis sechsfachen Volum concentrirter Ammoniakflüssigkeit in Berührung gelassen, bis es gelöst ist, die Flüssigkeit verdunstet und der Rückstand aus heissem Wasser und Weingeist umkrystallisirt. — Schwach gelbliche Blättchen, die bei 132° schmelzen, bei dieser und etwas höherer Temperatur in farblosen Blättchen sublimiren, bei 270° in Salicylimid, Wasser, kohlensaures Ammonium und andere Producte zerfallen, sich leicht in Weingeist, Aether, kochendem Wasser, Ammoniak und kohlensauren Alkalien, in heisser Salzsäure und Schwefelsäure, wenig in kaltem Wasser lösen. Von Chlor und Brom werden sie zersetzt, mit Salpetersäure entsteht ein schön krystallisirendes Substitutionsproduct. Mit Schwefelsäureanhydrid bilden sie Sulfosalicylsäure. Die Salicylaminsäure besitzt saure Reaction.

Das Kalium- und Natriumsalz setzen sich aus der zum Syrup verdunsteten Lösung in strahlig krystallinischen Massen ab. — Das Bariumsalz

bildet leicht lösliche, concentrisch vereinigte Nadeln. — Das Calciumsalz, $\text{Ȼ}_7 H_6 CaN\text{Ɵ}_2$, besteht aus leicht löslichen, warzenförmig vereinigten Nadeln. — Das Kupfersalz, $\text{Ȼ}_7 H_6 CuN\text{Ɵ}_2$, ist ein grüner, krystallinischer Niederschlag. — Das Silbersalz, $\text{Ȼ}_7 H_6 AgN\text{Ɵ}_2$, ist ein grauweisser, flockiger Niederschlag (Limpricht l. c.).

Nitrosalicylaminsäure, $\text{Ȼ}_7 H_6 (N\text{Ɵ}_2) N\text{Ɵ}_2$ (Cahours l. c.). — Die Nitromethylsalicylsäure wird mit concentrirtem Ammoniak längere Zeit stehen gelassen, die Lösung verdunstet, mit Säuren vermischt und der gelbe flockige Niederschlag aus Weingeist umkrystallisirt. — Gelbe, glänzende Krystalle, theilweise unzersetzt sublimirbar, leicht in Weingeist, Aether und den Alkalien, kaum in kaltem, mehr in heissem Wasser löslich.

Aethylsalicylaminsäure, $\left.\begin{array}{r} H \\ \text{Ȼ}_2 H_5 \\ \text{Ȼ}_7 \overset{\prime\prime}{H}_4 \text{Ɵ} \end{array}\right\} N \atop \left.H\right\} \text{Ɵ}$, oder wahrscheinlicher

Salicylaminsäure-Aethyläther, $\left.\begin{array}{r} H \\ H \\ \text{Ȼ}_7 \overset{\prime\prime}{H}_4 \text{Ɵ} \end{array}\right\} N \atop \left.\text{Ȼ}_2 H_5\right\} \text{Ɵ}$, wird beim Erhitzen des Salicylsäure-Methyl-Aethyläthers auf 100° mit Ammoniakflüssigkeit erhalten. — Farblose, feine Nadeln, die in Weingeist und Aether in der Siedhitze leicht, in der Kälte weniger, in kochendem Wasser leicht, in kaltem kaum löslich sind, in wenig kochendem Wasser schmelzen, im trocknen Zustand erst bei 110° schmelzen und schon in niedrigerer Temperatur sublimiren. Sie reagiren sauer, lösen sich in concentrirter Kalilauge und fallen beim Erkalten wieder heraus; ihre wässrige Lösung giebt mit Bleizucker und Ammoniak einen Niederschlag. Auch von Salzsäure, Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure werden sie in der Wärme gelöst, setzen sich aber aus ersteren beim Erkalten, aus letzterer bei Zusatz von Wasser wieder ab (Limpricht l. c.).

Benzoylsalicylaminsäure, $\left.\begin{array}{r} H \\ \text{Ȼ}_7 H_5 \text{Ɵ} \\ \text{Ȼ}_7 \overset{\prime\prime}{H}_4 \text{Ɵ} \end{array}\right\} N \atop \left.H\right\} \text{Ɵ}$ oder $\left.\begin{array}{r} H \\ H \\ \text{Ȼ}_7 \overset{\prime\prime}{H}_4 \text{Ɵ} \end{array}\right\} N \atop \left.\text{Ȼ}_7 H_5 \text{Ɵ}\right\} \text{Ɵ}$ (Gerhardt und Chiozza, Ann. 87, 301. Limpricht, Ann. 99, 249). — Die Salicylaminsäure wird mit Benzoylchlorür auf 120° bis 145° erhitzt, so lange noch Salzsäure entweicht, der Rückstand mit etwas Aether gewaschen und aus kochendem Weingeist umkrystallisirt. — Dünne, zu Flocken vereinigte Nadeln, die beim Erhitzen schmelzen, bei 270° Benzoylsalicylimid und Wasser liefern, sich wenig in kochendem Weingeist, leicht in Ammoniak lösen und beim Verdunsten wieder unverändert daraus anschiessen; kaustische und kohlensaure Alkalien lösen sie mit intensiv gelber Farbe und zersetzen sie sehr leicht in Benzoesäure und Salicylaminsäure. In der ammoniakalischen Lösung bringt salpetersaures Silber einen hellgelben Niederschlag hervor: $\text{Ȼ}_{14} H_{10} AgN\text{Ɵ}_3$.

Cumylsalicylaminsäure, $\text{Ȼ}_{17} H_{17} N\text{Ɵ}_3$, krystallisirt in sehr feinen Nadeln (Gerhardt und Chiozza l. c.).

Salicylimid, $\left.\begin{matrix}\mathrm{C_7\overset{\prime\prime}{H}_4O}\\\mathrm{H}\end{matrix}\right\}N$ (Limpricht l. c.). — Salicylaminsäure wird in einer Retorte auf 270° erhitzt, bis etwa ein Viertel verflüchtigt ist, und der Rückstand mit kaltem Weingeist gewaschen. -- Gelbes Krystallpulver, nicht in Wasser, kaum in kochendem Weingeist und Aether löslich; von wässrigem Ammoniak wird es nicht, von weingeistigem mit gelber Farbe gelöst, Säuren entfärben die Lösung und Bleizucker, Höllenstein und Kupfervitriol bringen Niederschläge in derselben hervor. Das Salicylimid schmilzt noch nicht bei 200°.

Benzoylsalicylimid, $\left.\begin{matrix}\mathrm{C_7\overset{\prime\prime}{H}_4O}\\\mathrm{C_7H_5O}\end{matrix}\right\}N$ (Limpricht l. c.). — Benzoylsalicylaminsäure wird bis zur Verflüchtigung eines Drittels auf 270° in einer Retorte erhitzt, der Rückstand durch mehrmaliges Auskochen mit wenig Weingeist von unzersetzter Benzoylsalicylaminsäure befreit und dann in einer sehr grossen Menge kochenden Weingeistes gelöst, aus welcher das Benzoylsalicylimid in kleinen, gelblichen Nadeln anschiesst, die nach dem Trocknen eine verfilzte Masse bilden.

§. 471 a. Ampelinsäure, $\mathrm{C_7H_6O_3}$. — Diese der Salicylsäure isomerische Säure ist von Laurent (Ann. 25, 287) beim Erhitzen des zwischen 130° bis 160° siedenden Theils des Steinkohlenöls oder des zwischen 80° und 150° kochenden Theils des Schieferöls mit Salpetersäure gewonnen. Die Lösung setzt beim Abdampfen Krystalle von Pikrinsäure und gelbe Flocken ab, die Mutterlauge wird mit Ammoniak neutralisirt, fast zur Trockne gebracht, mit Weingeist ausgezogen und die weingeistige Lösung wieder verdunstet. Der Rückstand setzt nach dem Lösen in Wasser auf Zusatz von Salzsäure einen weissen flockigen Niederschlag von Ampelinsäure ab, der gewaschen und getrocknet wird. — Aus heissem Weingeist oder Aether setzt sie sich als kaum krystallinisches Pulver ab, schmilzt unter 260°, destillirt unzersetzt, löst sich kaum in kaltem, wenig in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether, auch in erwärmter Schwefelsäure und wird durch Wasser wieder abgeschieden. Die warme Lösung des Ammoniumsalzes mit Chlorcalcium vermischt setzt beim Erkalten Krystalle ab; in essigsaurem Blei und salpetersaurem Silber bringt sie weisse Niederschläge hervor.

§. 472. Kresotinsäure, $\left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\\mathrm{C_7\overset{\prime\prime}{H}_6}\\\mathrm{CO}\\\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\mathrm{O}\\\mathrm{O}\end{matrix}$ (Kolbe und Lautemann, Ann. 115, 203). — Reiner Cressylalkohol wird mit Natrium und Kohlensäure behandelt (vergl. Salicylsäure S. 902). — Aus heisser, wässriger Lösung krystallisirt sie in gut ausgebildeten Prismen, löst sich wenig in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether, schmilzt bei 153°, erstarrt wieder bei 144°, zerfällt beim Erhitzen mit Aetzbaryt in Kohlensäure und Cressylalkohol und färbt Eisenchlorid ebenso wie die Salicylsäure intensiv violett.

Phloretinsäure, $\left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\\mathrm{C_8\overset{\prime\prime}{H}_8}\\\mathrm{\overset{\prime\prime}{C}O}\\\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\mathrm{O}\\\mathrm{O}\end{matrix}$ (Hlasiwetz, Ann. 96, 118; 102, 145. Journ. f. prakt. Chem. 67, 105). — Phloretin (15 Gr.) wird mit Kalilauge

(200 Cc.) von 1,25 spec. Gew. kochend eingedampft, bis die Masse dick geworden ist, die dann wieder gelöst, mit Kohlensäure behandelt und abermals eingedampft wird; kochender Weingeist entzieht dem Rückstande phloretinsaures Kalium, während kohlensaures Kalium und eine Verbindung des Phloroglucins mit Kali ungelöst bleiben. Aus der alkoholischen Lösung fällt Aether phloretinsaures Kalium als Oel, das man nach dem Abgiessen des Aethers in Wasser löst, wieder eindampft und mit Salzsäure vermischt, worauf das Ganze zu einem Krystallbrei von Phloretinsäure erstarrt; die abgepressten Krystalle werden durch Umkrystallisiren aus Weingeist und kochendem Wasser gereinigt. Die Gleichung für die Zersetzung des Phloretins ist:

$$C_{15}H_{14}O_5 + H_2O = C_9H_{10}O_3 + C_6H_6O_3.$$

Phloretin. — Phloretinsäure. — Phloroglucin.

Aus Wasser krystallisirt die Phloretinsäure in zolllangen, spröden Prismen, aus Aether in solideren Krystallen, löst sich leicht in Aether, Weingeist und heissem Wasser, weniger in kaltem Wasser und zerlegt sich bei der Destillation mit Baryt in Kohlensäure und Phlorylalkohol. Mit Brom behandelt liefert sie Bibromphloretinsäure, mit Salpetersäure Binitrophloretinsäure.

Schwefelsäureanhydrid bildet mit ihr Sulfophloretinsäure. Acetylchlorür, Butyrylchlorür und Benzoylchlorür bilden mit der Phloretinsäure unter Salzsäureentwickelung eigenthümliche Verbindungen.

Die Phloretinsäure wird von Eisenoxydlösungen grün gefärbt.

Phloretinsaures Kalium. Saures, $C_9H_9KO_3$ ($+ xH_2O$). Leicht lösliche, prismatische Blätter, die an der Luft verwittern. — Phloretinsaures Barium. Neutrales, $C_9H_8Ba_2O_3 + 2H_2O$. Fällt auf Zusatz von gesättigtem Barytwasser zu einer heissen, concentrirten Lösung des sauren Salzes und krystallisirt aus heissem Wasser in warzenförmigen Krystallen; bei 160° entweicht das Krystallwasser. — Saures, $C_9H_9BaO_3$. Lange, durchsichtige Prismen. — Phloretinsaures Silber. Saures, $C_9H_9AgO_3$. Salpetersaures Silber fällt aus der Lösung des Natriumsalzes blendend weisse Nadeln, die sich am Lichte und im feuchten Zustande bei 100° leicht färben.

Chlorphloretinsäure bildet sich, wenn Phloretinsäure in einen mit Chlorgas gefüllten Kolben gebracht wird; sie ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether und bleibt beim Verdunsten der Lösung als klebrige, weiche Masse zurück.

Bibromphloretinsäure, $C_9H_8Br_2O_3$. — Phloretinsäure wird mit überschüssigem Brom zusammengerieben und das Product nach dem Waschen mit Wasser aus Alkohol umkrystallisirt. — Farblose, harte, prismatische Krystalle, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether; die alkoholische Lösung verdampft unter der Luftpumpe zuweilen zum Syrup und erstarrt dann rasch bei der Berührung. — Das Ammoniumsalz besteht aus farblosen, in kaltem Wasser und Weingeist wenig löslichen Nadeln. — Das saure Bariumsalz, $C_9H_7Br_2BaO_3$, bildet schwer lösliche Krystalle.

Binitrophloretinsäure, $C_9H_8(NO_2)_2O_3$. — Beim Uebergiessen der Phloretinsäure mit concentrirter Salpetersäure bildet sich unter Entwickelung rother Dämpfe eine rothe Flüssigkeit, aus der sich gelbe Krystalle abscheiden, die abgepresst, mit kaltem Wasser gewaschen und aus heissem Wasser und Alkohol umkrystallisirt werden. — Leichte, citronengelbe Krystalle, die in Alkohol und heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser wenig

löslich sind, beim vorsichtigen Erhitzen auf dem Platinblech schmelzen, im Rohre erhitzt ein braunes, öliges Destillat geben und organische Substanzen intensiv gelb färben. Von Alkalien werden sie mit intensiv gelbrother Färbung gelöst. Schwefelammonium löst sie unter Schwefelabscheidung mit dunkelrother Farbe und beim Verdunsten, Lösen des Rückstandes in heissem Wasser und Vermischen der Lösung mit Salzsäure krystallisirt ein sehr gefärbtes, leicht lösliches Product.

Das neutrale Kaliumsalz, $C_9H_6(NO_2)_2K_2O_3$, krystallisirt in tief orangerothen Prismen. — Das neutrale Bariumsalz, $C_9H_6(NO_2)Ba_2O_3$, bildet orangegelbe, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln. — Das Silbersalz ist ein rother Niederschlag, der beim Stehen krystallinisch wird.

Eine andere Modification der Binitrophloretinsäure wird erhalten, wenn man zur warmen wässrigen Lösung der Säure tropfenweise Salpetersäure setzt; es scheiden sich zuerst braune, harzige Tropfen aus, die später verschwinden, und nach kurzer Zeit füllt sich die Flüssigkeit mit gelben Krystallen. Sie unterscheiden sich von der vorhin beschriebenen Binitrophloretinsäure, da sie (namentlich aus Alkohol krystallisirt) dunkel goldgelbe Blätter oder Schuppen bilden; auch die Salze zeigen in Löslichkeit und Farbe einige Verschiedenheit.

Eine Mononitrophloretinsäure konnte auch bei Anwendung sehr verdünnter Salpetersäure nicht dargestellt werden.

Sulfophloretinsäure, $C_9H_{10}SO_6$ (Nachbaur, Jahresber. 1858, 271). Sie bildet sich bei Einwirkung des Schwefelsäureanhydrids auf Phloretinsäure und ist ein saurer, in Wasser und Alkohol leicht löslicher Syrup. — Das Bariumsalz, $C_9H_8Ba_2SO_6 + 3H_2O$, schiesst in harten Krystallen an, die erst bei 160° das Krystallwasser verlieren. — Das Calciumsalz, $C_9H_8Ca_2SO_6 + 4H_2O$, ist krystallinisch; das Magnesiumsalz, $C_9H_8Mg_2SO_6 + 5H_2O$, gummiartig.

Aethylphloretinsäure, $\left.\begin{matrix}C_9H_8O\\(C_2H_5)H\end{matrix}\right\}O_2$. — Phloretinsaures Silber oder Kalium wird mit Jodäthyl und wenig Weingeist auf 100° erhitzt und aus dem Flüssigen der über 265° siedende saure Aether durch fractionirte Destillation abgeschieden. — Farbloses, dickflüssiges Liquidum, von schwachem Geruch und kratzendem Geschmack, das über 265° siedet, sich nicht entzünden lässt, in Weingeist und Aether leicht, in Wasser nicht löslich ist. Von Salpetersäure wird es ohne stürmische Reaction in ein goldgelbes Oel verwandelt, das nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt und Binitroäthylphloretinsäure, $\left.\begin{matrix}C_9H_6(NO_2)_2O\\(C_2H_5)H\end{matrix}\right\}O_2$, ist; aus Alkohol schiesst sie in lichtgelben Krystallen an.

Amylphloretinsäure, $\left.\begin{matrix}C_9H_8O\\(C_5H_{11})H\end{matrix}\right\}O_2$, ist eine farblose, dickflüssige Verbindung, von schwachem, etwas ranzigem Geruch, die über 290° siedet; von Salpetersäure wird sie in eine krystallisirende Nitroverbindung verwandelt.

Acetyl-Phloretinsäure, $\left.\begin{matrix}C_9H_8O\\(C_2H_3O)H\end{matrix}\right\}O_2$ (Gilm, Ann. 112, 180). — Aus Phloretinsäure und Acetylchlorür bereitet und aus heissem ver-

dünntem Weingeist umkrystallisirt, erscheint sie in farblosen, langen, dünnen, verfilzten, glasglänzenden Prismen von saurer Reaction, die kohlensaure Salze zersetzen, unter Siedhitze des Wassers schmelzen, zum Theil sublimiren, in kaltem Wasser nicht, in Aether und Weingeist löslich sind. Beim Auflösen in warmer Salpetersäure von gewöhnlicher Stärke und sofortigem Vermischen mit Wasser entsteht ein Niederschlag, der aus Weingeist in goldglänzenden, breiten Blättern krystallisirt und Binitroacetylphloretinsäure, $\left.\begin{matrix} C_9H_6(NO_2)_2O \\ (C_2H_3O)H \end{matrix}\right\} O_2$, ist.

Phloroglucin-Phloretinsäure (Hlasiwetz, Ann. 119, 211). — Phloroglucin und Phloretinsäure werden in zugeschmolzenen Röhren 6 Stunden auf 170° bis 180° erhitzt; das Product ist eine braune feste Masse, die sich langsam in kochendem Wasser löst und daraus beim Erkalten sogleich in flimmernden Krystallschuppen anschiesst. — Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Kohle stellt es farblose Blättchen dar, die anfangs herb, dann süsslich schmecken und deren wässrige Lösung Eisenchlorid violett färbt und neutral reagirt. Die Zusammensetzung ist $C_{33}H_{32}O_{14}$ und die Bildung erfolgt nach der Gleichung:

$$4\,C_6H_6O_3 + C_9H_{10}O_3 = C_{33}H_{32}O_{14} + H_2O.$$

Das Chlorür der Phloretinsäure entsteht beim Zusammenreiben der Säure mit Phosphorchlorid; beim Erhitzen bis 110° geht Phosphoroxychlorid über und die rückständige, rauchende Flüssigkeit giebt mit Wasser Salzsäure, Phloretinsäure und Phosphorsäure; erhitzt man über 110°, so wird die Masse unter Aufschäumen zersetzt.

Phloretylaminsäure, $\left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} N \\ C_9\overset{''}{H_8}O \\ H\} O \end{matrix}\right\}$. — Sie wird aus der Aethylphloretinsäure und concentrirtem Ammoniak dargestellt (siehe Salicylaminsäure). — Aus heissem Wasser krystallisirt sie in feinen glänzenden Prismen, löst sich in Alkohol und Aether, schmilzt zwischen 110° bis 115°, erstarrt wieder krystallinisch, lässt sich zum Theil in einer Glasröhre sublimiren und giebt in wässriger Lösung mit Eisenchlorid eine blaue Färbung.

Thymotinsäure, $\left.\begin{matrix} H \\ C_{10}\overset{''}{H_{12}} \\ \overset{''}{CO} \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O \\ \\ O \end{matrix}$ (Kolbe und Lautemann, Ann. 115, 205). — Thymylalkohol wird mit Natrium und Kohlensäure behandelt, die zähe Masse mit Salzsäure zersetzt, mit kohlensaurem Ammonium geschüttelt, die wässrige Lösung bis zum Eintreten schwach saurer Reaction eingedampft, mit Salzsäure die Thymotinsäure gefällt und der Niederschlag mit Wasser destillirt. — Die mit den Wasserdämpfen sich verflüchtigende Thymotinsäure setzt sich im Kühlrohr und der Vorlage schneeweiss und krystallinisch ab, bildet nach dem Trocknen eine aus kleinen Krystallen bestehende, seideglänzende, lockere Masse, löst sich nur wenig in kochendem Wasser und krystallisirt daraus beim langsamen Erkalten in sehr langen,

feinen Nadeln, schmilzt bei 120° und lässt sich unzersetzt sublimiren. Bei der Destillation mit Aetzbaryt zerfällt sie in Kohlensäure und Thymylalkohol. — Die freie Säure und ihre Salze färben Eisenchlorid tief blau.

Das Bariumsalz krystallisirt in grossen Tafeln. — Die Blei-, Kupfer- und Silbersalze sind Niederschläge.

§. 473. Anthranilsäure, $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}N\\C_6H_4\\\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right.$ (isomerisch mit Benzalanin und Salicylaminsäure). — Sie wurde 1841 von Fritzsche (Ann. 39, 83) entdeckt und ausser von ihm von Liebig (Ann. 39, 91), Gerland (Ann. 86, 147), vorzüglich von Kubel (Ann. 102, 236. — Inauguraldiss. 1860) und von Griess (Ann. 117, 39) untersucht. — Man kocht fein gepulverten Indigo (1 Th.) mit (etwa 10 Th.) Natronlauge von 1,38 spec. Gew. mehrere Tage unter Zusatz von Braunstein und häufiger Ersetzung des verdampfenden Wassers, bis die Farbe der Masse hellgelblich geworden ist, löst sie in heissem Wasser, filtrirt, versetzt mit verdünnter Schwefelsäure in geringem Ueberschuss, filtrirt wieder, macht das Filtrat mit Natronlauge alkalisch und verdampft, wobei die Lauge von dem herauskrystallisirenden schwefelsauren Natrium von Zeit zu Zeit abgegossen wird. Der trockne Rückstand wird mit Weingeist bei gewöhnlicher Temperatur ausgezogen, der Auszug verdunstet und die heisse wässrige Lösung des Rückstandes mit Essigsäure vermischt. Nach längerer Zeit scheidet sich Anthranilsäure ab, die durch häufiges Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt wird (Kubel). — Aus verdünnten Lösungen krystallisirt die Anthranilsäure beim langsamen Verdunsten in zolllangen, stark glänzenden, flachen Säulen, aus heisser concentrirter Lösung in zarten Blättchen; sie löst sich leicht in Weingeist, Aether und kochendem Wasser und in etwa 250 Th. kaltem Wasser, besitzt einen süsslichen Geschmack, lässt sich bei sehr vorsichtigem Erhitzen sublimiren, schmilzt bei 132°, entwickelt in etwas höherer Temperatur Kohlensäure und wenn diese auf 182° gestiegen ist, besteht der Rückstand aus reinem Anilin. — Die verdünnte, wässrige Lösung entwickelt beim Einleiten salpetriger Säure Stickgas und liefert dann beim Abdampfen Salicylsäure (Gerland):

$$C_7H_7NO_2 + NHO_2 = \underset{\text{Salicylsäure.}}{C_7H_6O_3} + H_2O + 2N.$$

Beim Einleiten der salpetrigen Säure in die kalt gehaltene alkoholische Lösung setzt sich ein Körper in fast weissen Krystallen ab, von welchem der Rest durch Aether aus der Mutterlauge gefällt wird. Seine Zusammensetzung ist $C_{14}H_8N_4O_4, NHO_3$ und seine Bildung erfolgt nach der Gleichung:

$$2C_7H_7NO_2 + 2NHO_2 + NHO_3 = C_{14}H_8N_4O_4, NHO_3 + 4H_2O.$$

Oder, wenn man versucht diese Bildung durch rationelle Formeln zu erklären, so könnte es auf folgende Weise geschehen (vergl. Benzalanin):

$$\begin{array}{l} N\left\{\begin{array}{l}H\\H\\C_6H_4,\end{array}\right.\\ O\left\{\begin{array}{l}CO\\H\end{array}\right.\end{array} \quad \begin{array}{l}\left.\begin{array}{r}H\\CO\end{array}\right\}O\\ C_6H_4\\ \left.\begin{array}{r}H\\H\end{array}\right\}N\end{array} + 2\,NHO_2 + NHO_3 = \begin{array}{l} N\left\{\begin{array}{c}\overset{\prime\prime\prime}{N}\\ CO\\ C_6H_4\;C_6H_4\end{array}\right\}O\\ O\left\{\begin{array}{c}CO\\ \overset{\prime\prime\prime}{N}\end{array}\right\}N\end{array}, NHO_3 + 4\,H_2O.$$

2 Mol. Anthranilsäure. Neue Verbindung.

Während also bei der Bildung des Azobenzalanins 2 Mol. Benzalanin dadurch zusammengehalten werden, dass für 3 H ein Atom N eintritt, entsteht diese Verbindung, indem für 6 H zwei Atome N eintreten und ausserdem noch ein Molecül Salpetersäure sich damit verbindet. Die neue Verbindung krystallisirt in zolllangen Nadeln, löst sich nicht in Aether, schwierig in kaltem Alkohol, leicht in kaltem Wasser, färbt sich allmälig an der Luft, verpufft schon unter 100^0, entwickelt beim Erwärmen mit Salzsäure Chlor und beim Uebergiessen mit wässrigem Ammoniak Stickgas. Erwärmt man die wässrige Lösung, so tritt Zersetzung in Stickgas, Salpetersäure und Salicylsäure ein:

$$C_{14}H_8N_4O_4, NHO_3 + 2\,H_2O = \underset{\text{Salicylsäure.}}{2\,C_7H_6O_3} + NHO_3 + 4\,N$$

(Griess).

Beim Kochen der Anthranilsäure mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure entsteht Chloranil. Chlor in gelinder Wärme mit der trocknen Säure zusammengebracht oder in die wässrige Lösung geleitet, bewirkt Zersetzung, bei welcher vorzugsweise Trichloranilin auftritt. Concentrirte Schwefelsäure bildet in der Wärme unter Kohlensäureentwickelung Sulfanilsäure. Mit Schwefelsäureanhydrid vereinigt sie sich zu Disulfoanthranilsäure.

Die Anthranilsäure reagirt sauer und bildet mit Metallen und Säuren Salze.

Salzsaure Anthranilsäure, $C_7H_7NO_2, HCl$. Feine, filzig verwebte Nadeln, die sich aus der Lösung der Anthranilsäure in erwärmter rauchender Salzsäure beim Erkalten abscheiden. Sie schmelzen beim Erhitzen, entwickeln Kohlensäure und lassen salzsaures Anilin zurück. — Salpetersaure Anthranilsäure, $C_7H_7NO_2, NHO_3$. Grosse, prismatische Krystalle. — Schwefelsaure Anthranilsäure, $2\,C_7H_7NO_2, SH_2O_4$. Strahlig gruppirte Nadeln. — Oxalsaure Anthranilsäure, $2\,C_7H_7NO_2, C_2H_2O_4$. Kleine seideglänzende Schuppen. — Verbindungen der salzsauren Anthranilsäure mit Platinchlorid oder der salpetersauren mit salpetersaurem Silber konnten nicht dargestellt werden.

Anthranilsaures Kalium, $C_7H_6KNO_2 + H_2O$. Leicht lösliche, sehr flache, glänzende Tafeln. — Anthranilsaures Calcium. Farblose Rhomboeder, leicht in heissem, wenig in kaltem Wasser löslich. — Anthranilsaures Barium. In kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche glänzende Blättchen. — Anthranilsaures Silber, $C_7H_6AgNO_2$. Krystallisirt aus kochendem Wasser in silberglänzenden Blättchen oder bräunlichen feinen Nadeln. — Salze, in welchen 2 At. H durch Metalle ersetzt sind, konnten nicht erhalten werden.

Anthranilsäure-Methyläther, $C_7H_6(CH_3)NO_2$. — Das Silbersalz der Anthranilsäure wird in zugeschmolzenen Röhren mit Jodmethyl auf 100^0 erwärmt. — In Weingeist und Aether leicht, in Wasser kaum lösliche seideglänzende Blättchen, von saurer Reaction.

Anthranilsäure-Aethyläther, $C_7H_6(C_2H_5)NO_2$. — Aus dem Silbersalz und Jodäthyl wie der vorige Aether zu bereiten. — Zarte, concentrisch gruppirte Nadeln, leicht in Weingeist und Aether, schwierig in Wasser löslich, beim Erhitzen schmelzend und in höherer Temperatur unzersetzt destillirend; bei der Destillation mit Kali zerlegt er sich in Kohlensäure und Aethylanilin. — Der Aethyläther reagirt wie auch der Methyläther sauer und kann noch 1 At. H gegen Metalle vertauschen; kocht man ihn mit Wasser und kohlensaurem Barium, so setzt das Filtrat einen unter dem Mikroskop körnig krystallinisch erscheinenden Niederschlag ab und die Mutterlauge hinterlässt einen gelben, harzartigen, bei 100° spröde werdenden Rückstand von der Zusammensetzung $C_7H_5Ba(C_2H_5)NO_2$.

Disulfoanthranilsäure, $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_7\overset{''}{H}_4O\\ \overset{''}{S}O_2\end{matrix}\right\}N\\ \left.\overset{''}{S}O_2\right\}O\\ \left.H_3\right\}O_2\end{matrix}\right.$ (Kubel). — Auf Anthranilsäure leitet man Schwefelsäureanhydrid, und wenn fast Alles in eine zähflüssige Masse verwandelt ist, verflüchtigt man den Ueberschuss des Schwefelsäureanhydrids durch gelindes Erwärmen (wobei weder Kohlensäure noch schweflige Säure auftreten). Die Masse löst man in Wasser, neutralisirt mit kohlensaurem Blei, fällt aus dem Filtrat mit Schwefelwasserstoff das Blei und verdunstet es im Wasserbade zur Syrupsconsistenz; nach einiger Zeit setzen sich Krystalle der Disulfoanthranilsäure ab, die durch Waschen mit starkem und Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist rein erhalten werden. — Zarte Nadeln, die stark sauer reagiren, leicht in Wasser, wenig in Weingeist, nicht in Aether löslich sind, beim Erhitzen sich aufblähen und leicht verbrennliche Kohle hinterlassen. Die Disulfoanthranilsäure ist dreibasisch. — Das neutrale Natrium- und Bariumsalz sind leicht löslich und trocknen zum Gummi ein; Kupfer- und Bleisalze bringen mit ihrer Lösung keinen Niederschlag hervor. — Das neutrale Silbersalz, $C_7H_4Ag_3NS_2O_8 + 2H_2O$, durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Silber dargestellt, bildet harte, etwas bräunlich gefärbte, kugelförmig gruppirte Krystalle, die sich nicht in Weingeist, schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser lösen, schon an der Luft verwittern und bei 70° das Krystallwasser vollständig verlieren. — Das zweibasische Silbersalz, $C_7H_5Ag_2NS_2O_8$, gewinnt man durch Ausfällen des Silbers aus 1 Th. des neutralen Salzes und Vermischen des Filtrats mit noch 2 Th. desselben Salzes in bündelförmig vereinigten, seideglänzenden Nadeln, die in Wasser leichter löslich sind, als das neutrale Salz. — Das einbasische Silbersalz, $C_7H_6AgNS_2O_8$, krystallisirt ebenfalls in feinen Nadeln. (Die Salze sind nicht auf Stickstoff geprüft; ihre procentische Zusammensetzung passt auch für Salze einer Säure $C_7H_8S_2O_9$.)

§. 474. Salicylursäure, $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\ \overset{''}{C}O\\ \overset{''}{C}H_2\\ C_7\overset{''}{H}_4O\end{matrix}\right| N\\ \left.H_2\right| O_2\end{matrix}\right.$ (Bertagnini, Ann. 97, 248). — Der nach dem Genuss der Salicylsäure gelassene Harn wird eingedampft, filtrirt, mit Salzsäure angesäuert und mit Aether geschüttelt; die ätherische Lösung lässt beim Eindampfen ein Gemenge von Salicylsäure und Salicylursäure,

die man aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt und dann in einem Luftstrom auf 140° bis 150° erhitzt, wobei sich die Salicylsäure verflüchtigt, die Salicylursäure zurückbleibt. — Concentrisch gruppirte, feine, glänzende Nadeln, von bitterlichem Geschmack, bei 160° schmelzend, beim Erkalten undeutlich krystallinisch erstarrend, bei 170° unter Bräunung und Verflüchtigung von Salicylsäure sich zersetzend, in Weingeist, Aether und kochendem Wasser leicht, in kaltem Wasser wenig löslich. Kochendes Barytwasser lässt die Salicylursäure unverändert, kochende Salzsäure zerlegt sie in Glycocoll und Salicylsäure, mit Wasser und Bleisuperoxyd gekocht wird dieses entfärbt und aus der erkaltenden Lösung setzen sich kleine, glänzende Krystalle ab. Eisenoxydlösungen werden von der Salicylursäure violett gefärbt. Die Salicylursäure ist ohne Zweifel zweibasisch; (Salze sind nicht analysirt).

Das Bariumsalz krystallisirt aus heisser, wässriger Lösung in grossen, harten, durchsichtigen Säulen, die wenig in kaltem Wasser löslich sind. — Das Calciumsalz, mit kohlensaurem Calcium dargestellt, bildet in kaltem Wasser schwer lösliche, concentrisch gruppirte Nadeln; Kalkmilch in die erwärmte, wässrige Säure getragen, löst sich erst klar auf und erstarrt dann plötzlich zu einer aus glänzenden Blättchen bestehenden Krystallmasse.

§. 475. Salicylige Säure, spirige Säure, Salicylaldehyd, $\text{€}_7H_6\Theta$. — Der Aldehyd der zweibasischen Salicylsäure müsste die Zusammensetzung $\text{€}_7H_6\Theta = \left.\begin{matrix}\text{€}_7H_4\Theta \\ H_2\end{matrix}\right\}$ haben, diese Verbindung ist jedoch noch unbekannt. Der hier abgehandelte Körper ist ein Zwischenglied zwischen dem eigentlichen Aldehyd und der Salicylsäure:

$$\left.\begin{matrix}\text{€}_7\overset{''}{H}_4\Theta \\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2, \qquad \left.\begin{matrix}H \\ \text{€}_7\overset{''}{H}_4\Theta \\ H\end{matrix}\right\}\Theta, \qquad \left.\begin{matrix}\text{€}_7\overset{''}{H}_4\Theta \\ H_2\end{matrix}\right\}$$

Salicylsäure. Salicylige Säure. Salicylaldehyd.

(vergl. §. 202), er besitzt daher die charakteristischen Eigenschaften der Säuren, bildet z. B. mit den Metallen Salze, und auch die der Aldehyde, verbindet sich z. B. mit den sauren schwefligsauren Alkalien und bildet mit Ammoniak einen Hydramid.

Die salicylige Säure wurde 1834 von Pagenstecher (Centralbl. 1835, 137) im flüchtigen Oel aus den Blüthen der Spiraea ulmaria aufgefunden, 1839 von Piria (Ann. 29, 300) aus dem Salicin dargestellt und von Dumas (Ann. 29, 306) und Ettling (Ann. 29, 309) die Identität dieser auf verschiedenen Wegen erhaltenen Verbindungen nachgewiesen. Sie wird auch erhalten bei Destillation des Krauts von Spiraea ulmaria, digitata, lobata, filipendula (nicht aus den strauchartigen Spiräen) und der Blüthen von Crepis foetida mit Wasser (Wicke, Ann. 83, 175; 91, 374); bei Behandlung des Salicins und Populins mit oxydirenden Substanzen und bei der trocknen Destillation der Chinasäure.

Das Oel der genannten Spiräaarten, welches ausser salicyliger Säure noch andere Stoffe enthält, wird mit Kali neutralisirt, der Destillation unterworfen und der fast trockne Rückstand nach Uebersättigung mit Phosphorsäure nochmals destillirt. — In eine Retorte bringt man 3 Th. Salicin, 3 Th. gepulvertes, chromsaures Kalium, schüttelt mit 24 Th. Wasser tüchtig um, fügt darauf noch 4½ Th. Schwefelsäure verdünnt mit 12 Th. Wasser hinzu und destillirt bis 20 Th. über-

gegangen sind; den Rückstand mischt man mit 20 Th. Wasser und destillirt wieder. Aus dem vom Oel getrennten wässrigen Destillat gewinnt man bei der Destillation für sich noch mehr Oel, welches mit dem zuerst erhaltenen vereinigt, entwässert und rectificirt wird (Ettling, Ann. 35, 259).

Die salicylige Säure ist ein farbloses Oel, das bei — 20° grosse durchsichtige Krystalle bildet, bei 196°,5 siedet und bei 13°,5 das spec. Gew. 1,173 besitzt; es riecht angenehm (nach Spiraea ulmaria), schmeckt brennend, löst sich ziemlich reichlich in Wasser, in jedem Verhältniss in Weingeist und Aether, röthet Lackmus und giebt in wässriger Lösung mit Eisenchlorid eine violette, mit Kalilauge eine gelbe Färbung (diese Reactionen dienen zur Nachweisung der salicyligen Säure in wässrigen Destillaten von Pflanzen).

Die salicylige Säure röthet sich an der Luft, soll aber nicht Sauerstoff absorbiren; beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure, chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure, Silberlösung und beim Schmelzen mit Kalihydrat bildet sich Salicylsäure. — Chlor und Brom bilden Substitutionsproducte, Jod löst sich unverändert in derselben; bei gelindem Erwärmen mit Salpetersäure entsteht eine Nitroverbindung und bei Behandlung mit einer kalten Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure ein Gemenge mehrerer Nitroverbindungen; durch anhaltendes Kochen mit Salpetersäure wird sie in Pikrinsäure und Kohlensäure verwandelt. Beim Kochen mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium bilden sich Kohlensäure und Chloranil. Concentrirte Schwefelsäure färbt die salicylige Säure gelb und mit Schwefelsäureanhydrid bildet sich ein neutraler, in grossen Prismen krystallisirender Körper, der mit der salicyligen Säure isomer (oder polymer) ist.

Wässriges oder gasförmiges Ammoniak vereinigen sich mit der salicyligen Säure (unter Wasserabscheidung) zu Salhydramid, mit Anilin entsteht Salicylanilid und mit sauren schwefligsauren Alkalien vereinigt sie sich zu krystallisirenden Verbindungen. — Beim Erhitzen mit Säurechlorüren entweicht Salzsäure und es bilden sich krystallisirende Verbindungen, die durch Substitution von 1 At. H in der salicyligen Säure durch Säureradicale entstanden sind.

Die salicylige Säure ist einbasisch, sie zerlegt die kohlensauren Alkalien, bildet mit den Alkalien lösliche, mit den übrigen Metallen meist unlösliche Salze; im feuchten Zustande zersetzen sie sich rasch und nehmen dabei braune oder schwarze Färbung an.

Salicyligsaures Kalium, $\mathrm{C_7H_5KO_2 + H_2O}$. Die Lösung der salicyligen Säure in verdünntem Weingeist (3 Vol.) wird mit Kali versetzt, bis alles fest geworden ist, dann in der Wärme in mehr Weingeist gelöst, die beim Erkalten anschiessenden Krystalle mit wenig kaltem Weingeist gewaschen und rasch getrocknet (Ettling, Ann. 35, 250). Oder die salicylige Säure wird mit sehr concentrirter Kalilauge vermischt und die gebildete gelbe Krystallmasse aus wenig heissem absolutem Alkohol umkrystallisirt (Piria, Ann. 30, 161). Gelbe, in Wasser und Weingeist leicht lösliche, quadratische Tafeln, die sich im trocknen Zustande unzersetzt halten, im feuchten Zustande an der Luft Sauerstoff aufnehmen und sich zersetzen. — Diese Zersetzung ist von Piria (Ann. 30, 167) genauer verfolgt. Das feuchte Salz nimmt Sauerstoff auf ohne ein anderes Gas dafür abzugeben, in einer sauerstofffreien Atmosphäre hält es sich unverändert.

Es verwandelt sich in eine schwarze kohlige Materie, aus der Wasser alles Kalium als essigsaures Salz auszieht, und ein schwarzes, kienrussähnliches, in Alkohol, Aether und den Alkalien leicht lösliches Pulver — Melansäure — ungelöst lässt. — Es wird durch Säuren unverändert aus der alkalischen Lösung wieder gefällt, zersetzt kohlensaure Alkalien unter Aufbrausen, verbrennt auf dem Platinblech ohne Flamme und giebt in ammoniakalischer Lösung mit salpetersaurem Silber einen schwarzen Niederschlag. Die Zusammensetzung der Melansäure scheint $C_{10}H_8O_5$, die des Silberniederschlags $C_{10}H_6(NH_2Ag)_2O_5$ zu sein und die Bildung aus der salicyligen Säure könnte erfolgen nach der Gleichung:

$$2C_7H_6O_2 + 2H_2O + O_3 = C_{10}H_8O_5 + 2C_2H_4O_2.$$

Saures salicyligsaures Kalium, $C_7H_5KO_2, C_7H_6O_2$, wird durch Vermischen einer heissen weingeistigen Lösung des vorhergehenden Salzes mit salicyliger Säure — bis eine Probe beim Abkühlen spiessige und keine blättrige Krystalle mehr absetzt — in büschelförmig gruppirten Nadeln gewonnen, die nach dem Abwaschen der Mutterlauge vollkommen weiss sind (Ettling l. c.). — Salicyligsaures Barium, $C_7H_5BaO_2 + H_2O$. Es wird als gelbes Pulver aus der Lösung der Kaliumverbindung durch Chlorbarium gefällt oder krystallisirt aus mit salicyliger Säure heiss gesättigtem Barytwasser beim Erkalten in gelben Nadeln, die bei 160° im Luftstrom das Wasser verlieren (Piria). — Salicyligsaures Blei, $C_7H_4Pb_2O_2$ oder $C_7H_5PbO_2 + PbHO$ (?). Die weingeistige oder wässrige Lösung der salicyligen Säure giebt nach Zusatz einer grösseren Menge Bleiessig oder Bleizucker und Ammoniak einen flockigen, allmälig körnig werdenden Niederschlag, der sich in der erwärmten Flüssigkeit löst und beim Erkalten in hochgelben, schweren Körnern wieder abscheidet (Ettling). — Salicyligsaures Kupfer, $C_7H_5CuO_2$. Die Lösung der salicyligen Säure in 50 bis 60 Vol. Weingeist färbt sich mit essigsaurem Kupfer grün und setzt nach einigen Minuten grüne, glänzende Krystalle ab, die sich auf Zusatz von wenig Kali noch vermehren. — Bei 220° färbt sich dieses Salz braun, liefert Kohlenoxyd, Kohlensäure, salicylige Säure, Benzoyl-Salicyligsäureanhydrid und der Rückstand enthält Salicylsäure (Ettling l. c.; Ann. 53, 77). Sieht man nur die beiden letzten Producte als wesentlich an, so erfolgt die Zersetzung wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$3C_7H_5CuO_2 = \underset{\text{Benzoyl-Salicylig-säureanhydrid.}}{C_{14}H_{10}O_3} + \underset{\text{Salicylsaures Kupfer.}}{C_7H_5CuO_3} + 2Cu.$$

Salicyligsaures Silber wird aus der concentrirten Lösung des Kaliumsalzes durch salpetersaures Silber als gelber, schnell grün und schwarz werdender Niederschlag gefällt; in verdünnteren Lösungen entsteht kein Niederschlag, aber beim Erwärmen oder nach längerem Stehen wird das Glas versilbert (Ettling).

Salicylschweflige Säure, $\left.\begin{matrix} SO'' \\ (C_7H_5O)H \end{matrix}\right\} O_2$ (Bertagnini, Ann. 85, 193). — Ihre Salze bilden sich beim Auflösen der salicyligen Säure in den Lösungen der sauren schwefligsauren Alkalien. — Das Ammoniumsalz scheidet sich erst ölig ab, erstarrt dann krystallinisch und schiesst aus der Lösung in wenig warmem Wasser in schwach gelblichen Nadeln an, die an der Luft in einigen Tagen zu einer zähen Substanz werden. — Das Kaliumsalz, $\left.\begin{matrix} SO'' \\ (C_7H_5O)K \end{matrix}\right\} O_2 + H_2O$, bildet kugelförmig gruppirte, weisse Nadeln, die sich aus der Lösung der salicyligen Säure in saurem schwefligsaurem Kalium oder aus der mit schwefliger Säure gesättigten weingeistigen Lösung des salicyligsauren Kaliums abscheiden. — Das Natriumsalz bildet schöne glänzende Krystalle.

Chlorsalicylige Säure, $C_7H_5ClO_2$. — Chlorgas wird von salicyliger Säure unter starker Wärme- und Salzsäureentwickelung absorbirt, beim Erkalten gesteht Alles zu einer gelblichen krystallinischen Masse, aus deren weingeistiger Lösung die chlorsalicylige Säure in farblosen, perlmutterglänzenden Tafeln anschiesst. Sie riecht eigenthümlich unangenehm, löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und den Alkalien, schmilzt und verflüchtigt sich beim Erhitzen und wird beim Kochen mit concentrirter Kalilauge nicht zersetzt. — Das Kaliumsalz krystallisirt in rothen Schuppen, das Bariumsalz, $C_7H_4ClBaO_2$, ist ein gelber, krystallinischer Niederschlag.

Die chlorsalicylige Säure bildet mit Ammoniak Wasser und Chlorhydrosalicylamid (Piria, Ann. 30, 169).

In den sauren schwefligsauren Alkalien löst sich die chlorsalicylige Säure und liefert mit ihnen die Salze der chlorsalicylschwefligen Säure, die in weissen Krystallen anschiessen (Bertagnini l. c.).

Bromsalicylige Säure, $C_7H_5BrO_2$. — Sie wird durch Einwirkung des Broms auf salicylige Säure — entweder der trocknen oder wässrigen oder weingeistigen Lösung derselben — gewonnen, krystallisirt aus Weingeist in kleinen, gelblichen Säulen und gleicht in ihren Eigenschaften der chlorsalicyligen Säure (Piria, Bertagnini l. c.).

Bibromsalicylige Säure, $C_7H_4Br_2O_2$. — Zur wässrigen oder weingeistigen Lösung der salicyligen Säure wird so lange Brom gefügt, bis dessen Farbe nicht mehr verschwindet, und der Niederschlag in heissem Weingeist gelöst, welcher zuerst Krystalle dieser Verbindung, dann Krystalle der bromsalicyligen Säure absetzt. — Gelbliche, lange Nadeln, nicht in Wasser, aber in Weingeist und Aether löslich und mit den Basen Salze bildend (Heerlein, Journ. f. prakt. Chem. 32, 65).

Bromsalicylige und bibromsalicylige Säure geben nach Behandlung ihrer weingeistigen und mit etwas Ammoniak vermischten Lösung mit Schwefelwasserstoff auf Zusatz von Wasser harzige, nicht krystallinische Niederschläge von der Zusammensetzung C_7H_5BrSO und $C_7H_4Br_2SO$, die sich in Alkalien lösen und durch Säuren aus der Lösung wieder abgeschieden werden (Heerlein l. c.).

Nitrosalicylige Säure, $C_7H_5(NO_2)O_2$. — Salicylige Säure wird mit nicht überschüssiger, mässig concentrirter Salpetersäure erwärmt und die beim Erkalten abgeschiedene Krystallmasse aus Weingeist umkrystallisirt. — Goldgelbe, durchsichtige Nadeln, beim Erhitzen schmelzend, beim Erkalten krystallinisch erstarrend und in höherer Temperatur zum Theil unzersetzt sublimirend; sie lösen sich wenig in Wasser, leicht in Weingeist und Aether. Die nitrosalicylige Säure färbt die Haut und Lackmuspapier gelb und bildet gelbe oder rothgelbe Salze. — Das Bariumsalz, $C_7H_4Ba(NO_2)O_2$, schiesst beim Verdunsten seiner wässrigen Lösung in rothgelben Krystallblättern an (Löwig, Pogg. Ann. 36, 394. Löwig und Weidmann, ibid. 46, 57). — Die weingeistige mit Ammoniak vermischte Lösung der Säure setzt nach dem Einleiten von Schwefelwasserstoff auf Zusatz von Salzsäure einen rothbraunen harzigen Niederschlag ab (Heerlein, l. c.). — Mit den sauren schwefligsauren Alkalien bildet die nitrosalicylige Säure Verbindungen, von welchen die Natrium- und Kaliumverbindung in gelben Nadeln anschiessen, die Ammoniumverbindung nicht zu krystallisiren scheint (Bertagnini l. c.).

§. 476. Hydrosalicylamid, Salicylimid, Salhydramid, $\left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime\prime}{\text{Є}_7}H_5 \\ \overset{\prime\prime\prime}{\text{Є}_7}H_5 \\ \overset{\prime\prime\prime}{\text{Є}_7}H_5 \end{matrix}\right\} N_2 \; \left.\begin{matrix} \\ H_3 \end{matrix}\right\} \Theta_3$. — Es bildet sich bei Einwirkung des Ammoniaks auf salicylige Säure. — Man versetzt die Lösung von 1 Vol. salicyliger Säure in 3 bis 4 Vol. Weingeist mit 1 Vol. wässrigem Ammoniak, worauf die Flüssigkeit erstarrt durch Ausscheidung gelbweisser, nadelförmiger Krystalle (salicyligsaures Ammonium); diese lösen sich von selbst nach 5 bis 10 Minuten wieder und nach weiteren 5 bis 10 Minuten trübt sich die Flüssigkeit unter Abscheidung von Hydrosalicylamid. — Hochgelbe, durchsichtige, vierseitige Säulen, die sich nicht in Wasser und in etwa 50 Th. heissem Weingeist lösen; die Lösung reagirt alkalisch. Starke Säuren zersetzen das Hydrosalicylamid in der Wärme in salicylige Säure und Ammoniak, ebenso soll kochende Kalilauge einwirken. Das mit Ammoniak übergossene Hydrosalicylamid absorbirt an der Luft Sauerstoff und zerfällt zu einem gelbgrünen Pulver; die mit überschüssigem Ammoniak vermischte weingeistige Lösung der salicyligen Säure färbt sich an der Luft schnell braun und hinterlässt beim Verdunsten einen schwarzen Körper mit glasigem Bruch (Ettling, Ann. 29, 309; 35, 261).

Das Hydrosalicylamid schmilzt bei 40° (bei 300° nach Ettling) liefert ein geringes krystallinisches Sublimat, entwickelt bei 120° deutlich Ammoniak und liefert über 200° ein öliges Destillat. Die längere Zeit auf 120° erhitzte Substanz bildet nach dem Erkalten eine glasige Masse, die ein hochgelbes Pulver bildet, löst sich zum Theil in kochendem Weingeist und setzt sich daraus in gelben, nicht krystallinischen Flocken wieder ab; von Säuren und Alkalien werden diese nicht zersetzt (Bode, Dissertation 1857).

Trocknes Chlorwasserstoffgas wird von Hydrosalicylamid absorbirt, damit eine grüne Verbindung von der Zusammensetzung $\text{Є}_{21}H_{18}N_2\Theta_3 + 3HCl$ bildend, die durch Wasser und Weingeist sogleich zersetzt wird (Bode). — Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die weingeistige Lösung des Hydrosalicylamids soll sich nach Cahours (Compt. rend. 25, 458) ein weisses Pulver von der Zusammensetzung $\text{Є}_7H_6S\Theta$ abscheiden, welches Bode nicht bekommen konnte. Letzterer erhielt beim Vermischen der Lösung von 1 Th. salicyliger Säure in 4 Th. Weingeist mit Schwefelammonium und Erhitzen bis zum Kochen nach längerem Stehen hochgelbe Nadeln von Sulfohydrosalicylamid, $\text{Є}_{21}H_{18}N_2S\Theta_2$. Es löst sich leicht in Weingeist, nicht in Wasser und Aether, zerfliesst aber in diesem zu einem gelben Oel. Wasser trübt die weingeistige Lösung milchig und nach längerer Zeit setzt sich ein schmutzig rothes Harz ab. Alkalien zerlegen es in der Siedhitze und Säuren zersetzen es unter Schwefelwasserstoffentwickelung.

Hydrosalicylamid-Cuprammonium, $\left.\begin{matrix} (\overset{\prime\prime\prime}{\text{Є}_7}H_5)_3 \\ \text{Є}u_2(NH_3Cu) \end{matrix}\right\} \begin{matrix} N_2 \\ \Theta_3 \end{matrix}$. — Eine sehr verdünnte kalte Lösung von Hydrosalicylamid wird mit essigsaurem Cupram-

monium vermischt; es scheiden sich aus der smaragdgrünen Flüssigkeit Krystalle ab, die mit Weingeist gewaschen werden. — Leichte, dunkelgrüne, stark atlasglänzende Krystallblättchen, die in Wasser und Weingeist unlöslich sind, von verdünnten Säuren in der Kälte gelöst und durch Alkalien unverändert wieder gefällt werden, sich aber beim Erwärmen mit starken Säuren zersetzen. Beim Erhitzen liefern sie ein Oel, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt. — Eine dieser Kupferverbindung wie es scheint ähnliche Eisenverbindung entsteht, wenn man eine mit Ammoniak versetzte weingeistige Hydrosalicylamidlösung mit einer klaren ammoniakalischen Auflösung von Eisenchlorid und Weinsäure in Wasser vermischt. Die Flüssigkeit färbt sich blutroth und setzt einen flockigen, gelbrothen Niederschlag ab, der zusehends dunkler und körniger wird. Er löst sich theilweisse in Weingeist mit dunkel-blutrother Farbe, kalte verdünnte Salzsäure ändert ihn nicht, concentrirtere löst ihn in der Wärme. — Bleizucker bringt in der mit Ammoniak vermischten weingeistigen Hydrosalicylamidlösung einen gelben Niederschlag hervor (Ettling l. c.).

Chlorhydrosalicylamid, $C_{21}H_{15}Cl_3N_2O_3$. — Ueber chlorsalicylige Säure wird trocknes Ammoniakgas geleitet und das gebildete harzige Product so oft zerrieben und wieder mit Ammoniak behandelt, bis sich kein Wasser mehr bildet. — Aus heissem, wasserfreiem Weingeist oder Aether krystallisirt die Verbindung in gelben Krystallschuppen, die in Wasser unlöslich sind (Piria, Ann. 30, 172).

Bromhydrosalicylamid, $C_{21}H_{15}Br_3N_2O_3$, aus Ammoniak und bromsalicyliger Säure gewonnen, gleicht vollkommen der vorigen Verbindung (Piria l. c.).

Salicylanilid, $\left.\begin{matrix} C_7H_5O \\ C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$ (Schischkoff, Ann. 104, 373). — Anilin wird mit dem gleichen Volum salicyliger Säure erhitzt und die beim Erkalten erstarrende Masse aus heissem Weingeist umkrystallisirt. — Schöne, hellgelbe Krystalle, die schon unter 100° schmelzen, sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol lösen.

§. 477. Cyansalicylige Säure, Cyanosalicyl (isomer mit Isatin), $C_7H_5(CN)O_2$. — In wasserfreiem Alkohol gelöstes Bromcyan lässt man auf salicyligsaures Kalium einwirken; bei gewöhnlicher Temperatur scheidet sich bald Bromkalium ab und beim Verdunsten des Weingeistes krystallisiren gelbliche Schuppen des Cyanosalicyls, welches schwach basische Eigenschaften besitzt und sich mit den Säuren vereinigt (Cahours, Ann. 108, 312).

Acetosalicyl (isomer mit Cumarsäure), $C_7H_5(C_2H_3O)O_2$. — Eine Mischung gleicher Volume salicyliger Säure und Acetylchlorür entwickelt bei gelindem Erwärmen Chlorwasserstoff und nach mehrstündigem Erhitzen auf 100° scheiden sich beim Erkalten bräunliche Krystalle ab, die durch Abpressen und Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt werden. — Das Acetosalicyl krystallisirt in langen Nadeln, ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether und kaltem Weingeist, reichlicher löslich in heissem Weingeist; es kann ohne Zersetzung in Rothglühhitze über wasserfreien Baryt geleitet werden und bildet mit Chlor, Brom und rauchender Salpetersäure krystallisirbare Substitutionsproducte (Cahours l. c.).

Benzosalicyl, Parasalicyl, $C_7H_5(C_7H_5O)O_2$. — Diese Verbindung wurde schon 1845 von Ettling (Ann. 53, 77) bei der Destillation des salicyligsauren Kupfers erhalten und später von Cahours (Ann. 78, 228; 108, 314) aus Chlorbenzoyl und salicyliger Säure dargestellt. — Das aus salicyligsaurem Kupfer bei 220° gewonnene Destillat wird mit Kalilauge geschüttelt und das darin Unlösliche aus heissem Weingeist umkrystallisirt. — Farblose, vierseitige Prismen, nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich, bei 127° schmelzend, bei 95° wieder krystallinisch erstarrend und bei 180° ohne zu sieden in farblosen Nadeln sublimirend. Das Benzosalicyl wird beim Kochen mit weingeistiger Kalilösung oder Schmelzen mit Kalihydrat nicht zersetzt, wird von starker Salpetersäure in Pikrinsäure, von Chlor und Brom in Substitutionsproducte verwandelt und löst sich in concentrirter Schwefelsäure unter Bildung einer Säure, deren Bariumsalz löslich ist.

Toluosalicyl, $C_7H_5(C_8H_7O)O_2$ — Cumosalicyl, $C_7H_5(C_9H_9O)O_2$, und Anisosalicyl, $C_7H_5(C_8H_7O_2)O_2$ —, in glänzenden Prismen krystallisirende Verbindungen, sind von Cahours (l. c.) wie das Benzosalicyl durch Erwärmen der salicyligen Säure mit den Säurechlorüren dargestellt und gleichen in ihren Eigenschaften vollkommen dem Benzosalicyl. — Auch Succinylchlorür und salicylige Säure bilden ein in Nadeln krystallisirendes Product.

§. 478. Saligenin, $C_7H_8O_2$ $\left(\begin{matrix}C_7H_6\\H_2\end{matrix}\Big\}O?\right)$. — Das Saligenin ist vielleicht der zweisäurige Alkohol der Salicylsäure, wofür namentlich die Bildung des Salicylaldehyds und der Salicylsäure aus ihm spricht; zusammengesetzte Aether des Saligenins haben noch nicht dargestellt werden können.

Es wurde 1845 von Piria (Ann. 56, 35) entdeckt (vergl. auch Beilstein und Seelheim, Ann. 117, 83). — Man übergiesst 50 Th. pulverisirtes Salicin mit 200 Th. Wasser, fügt 3 Th. Emulsin hinzu und lässt an einem etwa 40° warmen Orte 12 Stunden stehen; man filtrirt von den ausgeschiedenen Krystallen des Saligenins, schüttelt das Filtrat mit Aether, welcher das noch gelöste Saligenin auszieht und beim Verdunsten zurücklässt; zur Reinigung krystallisirt man es aus Benzol um. — Das Saligenin krystallisirt in perlmutterglänzenden Tafeln beim Erkalten einer heiss gesättigten Lösung, oder in undurchsichtigen, aus glänzenden Nadeln bestehenden Massen beim freiwilligen Verdunsten seiner Lösung, löst sich in 15 Th. Wasser bei 22°, sehr leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether und kochendem Benzol, bedarf von letzterem dagegen bei 18° 52,5 Th. zur Lösung; das spec. Gew. bei 25° ist 1,1613. Es verflüchtigt sich im luftleeren Raum schon bei gewöhnlicher Temperatur, schmilzt bei 82° und erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch, sublimirt bei 100° und verwandelt sich bei anhaltendem Erwärmen auf 140° bis 150° in eine schmierige, zuletzt durchsichtige harzige Masse (Saliretin). Verdünnte Säuren verwandeln das Saligenin in Saliretin:

$$C_7H_8O_2 = \underset{\text{Saliretin.}}{C_7H_6O} + H_2O.$$

Oxydirende Substanzen — verdünnte Salpetersäure, chromsaures Kalium und Schwefelsäure, Silberoxyd — bilden Salicylaldehyd; beim Schmelzen mit Kalihydrat Salicylsäure und beim Kochen mit starker Salpetersäure entsteht Salicylsäure. Concentrirte Schwefelsäure färbt es intensiv roth. — Kali verändert das Saligenin bei gewöhnlicher Temperatur nicht, aber einer mit Kali vermischten wässrigen Lösung kann durch Schütteln mit Aether das Saligenin nicht entzogen werden. Die Lösung des Saligenins in Ammoniak färbt sich an der Luft grün, mit weingeistigem Ammoniak auf 100° erhitzt ändert es sich kaum. Natrium entwickelt aus der Lösung des Saligenins in Aether oder Benzol Wasserstoff und es fällt ein grauweisses, Natrium enthaltendes Pulver, das in Wasser und Alkohol löslich ist und mit Jodäthyl Jodnatrium und ein harziges Product bildet. Die Lösung des Saligenins in Barytwasser lässt beim Verdunsten im Vacuum über Kalk wawellitartige Krystalle, $C_7H_8\Theta_2, BaH\Theta$.

Von allen Metallsalzen fällt nur basisch essigsaures Blei das Saligenin. Von Eisenchlorid wird es indigblau gefärbt.

Chlor und Brom wirken leicht auf Saligenin ein und bilden gelbe, harzige, endlich krystallisirende Materien. Phosphorchlorid erzeugt mit Heftigkeit aus dem Saligenin Saliretin. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 100° wird ebenfalls Saliretin (und Essigsäure) gebildet.

Die Chlorsubstitute des Saligenins werden bei der Zerlegung der entsprechenden Saligeninverbindungen mit Emulsin erhalten.

Chlorsaligenin, $C_7H_7Cl\Theta_2$, krystallisirt in dem Saligenin ähnlichen Tafeln und löst sich in Alkohol und Aether.

Saliretin, $C_7H_6\Theta$. — Es ist ein sehr häufig auftretendes Zersetzungsproduct des Saligenins oder Salicins (siehe diese) und wird auch bei Behandlung des Salicylaldehyds mit Weingeist, Salzsäure und Zink erhalten (Strecker, Ann. 107, 232). — Das Saliretin ist eine harzige Masse, von weisser oder gelblicher Farbe, die sich in Alkohol, Aether, concentrirter Essigsäure und Kalilauge, aber nicht in Wasser und Ammoniak löst. — Mit Phosphorchlorid auf 150° im zugeschmolzenen Rohre erhitzt entsteht ein in Aether lösliches, sauerstofffreies, chlorhaltiges Oel.

Zweibasische Säuren, $\left.\begin{matrix}C_nH_{2n-12}\Theta_2\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$.

§. 479.

	Formel und Gewicht eines Moleculs.	
Phtalsäure	$\left.\begin{matrix}C_8H_4\Theta_2\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$	166
Terephtalsäure	$\left.\begin{matrix}C_8H_4\Theta_2\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$	166
Insolinsäure	$\left.\begin{matrix}C_9H_6\Theta_2\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$	180

Vielleicht gehört zu diesen Säuren auch die §. 332 beschriebene Chinovasäure.

Diese zweibasischen Säuren verhalten sich zu den einbasischen der Benzoesäurereihe, wie die zweibasischen Säuren der Oxalsäurereihe (§. 197) zu den fetten Säuren:

wie Essigsäure, $C_2H_4O_2$, zu	Oxalsäure,	$C_2H_2O_4$,
so Toluylsäure, $C_8H_8O_2$, zu	Phtalsäure oder / Terephtalsäure,	$C_8H_6O_4$;
wie Propionsäure, $C_3H_6O_2$, zu	Malonsäure,	$C_3H_4O_4$,
so unbekannt $C_9H_{10}O_2$ zu	Insolinsäure,	$C_9H_8O_4$.

Wie Essigsäure und Toluylsäure gleiche rationelle Formeln besitzen, so kann man auch für Phtalsäure und Insolinsäure dieselben rationellen Formeln aufstellen, wie für die Bernsteinsäure u. s. w.:

$$\left.\begin{array}{r} H \\ C_2\overset{''}{H}_4 \\ C_2O_2 \\ H \end{array}\right\} \begin{array}{l} O \\ O \end{array}, \qquad \left.\begin{array}{r} H \\ C_6H_4 \\ C_2O_2 \\ H \end{array}\right\} \begin{array}{l} O \\ O \end{array}, \qquad \left.\begin{array}{r} H \\ C_7H_6 \\ C_2O_2 \\ H \end{array}\right\} \begin{array}{l} O \\ O \end{array}.$$

Bernsteinsäure. Phtalsäure, Terephtalsäure. Insolinsäure.

Von den beiden isomerischen Säuren Phtalsäure und Terephtalsäure ist, wenn man die Aehnlichkeit in den physikalischen Eigenschaften berücksichtigt, die letztere die eigentlich homologe der Insolinsäure; es scheint aber zweckmässig, die Phtalsäure vorläufig nur als eine besondere Modification der Terephtalsäure zu betrachten, wie wir z. B. auch die Salylsäure als Modification der Benzoesäure, αToluylsäure als Modification der βToluylsäure angesehen haben; um für diese isomerischen Säuren verschiedene Constitution annehmen zu können, müssen sie erst einer viel gründlicheren vergleichenden Untersuchung unterworfen werden.

Die am ausführlichsten untersuchte Phtalsäure zeigt die bei den zweibasischen Säuren gewöhnlichen Verbindungsverhältnisse, bei den beiden anderen Säuren sind diese noch weniger bekannt. Bemerkenswerth ist das Verhalten beim Erhitzen mit Basen:

$$\underset{\text{Phtalsäure.}}{C_8H_6O_4} = 2\,CO_2 + \underset{\text{Benzol.}}{C_6H_6}.$$

Nach derselben Gleichung müsste Insolinsäure in Kohlensäure und Toluol zerfallen:

$$\underset{\text{Insolinsäure.}}{C_9H_8O_4} = 2\,CO_2 + \underset{\text{Toluol.}}{C_7H_8};$$

jedoch die sorgfältigsten Versuche haben gezeigt, dass sich auch hier nur Kohlensäure und Benzol unter Abscheidung von Kohle bilden.

§. 480. Phtalsäure, $\left.\begin{array}{r} C_6\overset{''}{H}_4 \\ C_2\overset{''}{O}_2 \\ H_2 \end{array}\right\} O_2$. — Sie wurde 1836 von Laurent (Journ. f. prakt. Chem. 8, 13) entdeckt und bildet sich beim

Kochen des Naphtalins oder einiger Chlorsubstitute desselben, sowie des Alizarins oder Purpurins mit Salpetersäure. — Naphtalin wird anhaltend mit Salpetersäure gekocht, die von den Nitroverbindungen des Naphtalins abgegossene Flüssigkeit zum Syrup verdunstet und mit Wasser ausgezogen und der wässrige Auszug wieder verdampft; es krystallisirt dann Nitrophtalsäure, während in der Lösung noch ein Gemenge derselben Säure mit Phtalsäure bleibt. Beim Neutralisiren mit Ammoniak erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei von nitrophtalsaurem Ammonium und die abgepresste Mutterlauge setzt beim Eindampfen Körner des phtalsauren Ammoniums ab. Die mit einer anderen Säure daraus abgeschiedene Phtalsäure wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder Sublimation und Auflösen des Sublimats (Phtalsäureanhydrid) in heissem Wasser gereinigt. — Statt des reinen Naphtalins hat man auch die Chlorproducte $\text{Є}_{10}H_8Cl_4$ und $\text{Є}_{10}H_7Cl_5$ mit Salpetersäure in Naphtalinsäure verwandelt. — Reichliche Mengen der Säure gewinnt man beim Erwärmen des Alizarins ($\text{Є}_{10}H_6\text{Θ}_3$) oder auch des Garancins und ganzen Krapps mit Salpetersäure (Schunck, Ann. 66, 197. Wolff und Strecker, Ann. 75, 12).

Weisse Blättchen oder durchsichtige Tafeln, die sich wenig in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether lösen, beim Erhitzen erst schmelzen und sich dann vollständig verflüchtigen, dabei aber in Wasser und Phtalsäureanhydrid zerfallen. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure sublimiren ohne alle Schwärzung ebenfalls Krystalle des Anhydrids; Chlorgas und Salzsäure sind ohne Einwirkung, Salpetersäure verwandelt sie bei langdauernder Einwirkung in Nitrophtalsäure. Bei der Destillation mit überschüssigem Kali zerfällt die Phtalsäure in Benzol und Kohlensäure (Marignac, Ann. 42, 215).

Von den phtalsauren Salzen sind nur die der Alkalimetalle leicht, die übrigen schwer oder nicht löslich in Wasser.

Phtalsaures Ammonium. Saures, $\text{Є}_8H_5(NH_4)\text{Θ}_4$. Es krystallisirt beim Verdunsten der mit Ammoniak gesättigten Lösung der Phtalsäure (wobei Ammoniak entweicht) in Säulen oder Tafeln. — Phtalsaures Blei. Neutrales, $\text{Є}_8H_4Pb_2\text{Θ}_4$. Silberweisse Schüppchen, die auf Zusatz von Bleizucker zum Ammoniumsalze fallen und nicht in Wasser und Essigsäure löslich sind. — Phtalsaures Silber. Neutrales, $\text{Є}_8H_4Ag_2\text{Θ}_4$. Niederschlag, aus weissen, glänzenden Schüppchen bestehend.

Phtalsäure-Aethyläther bleibt als schweres Oel zurück, wenn man eine Mischung von Weingeist, Salzsäure und Phtalsäure kocht.

Das Kaliumsalz einer Bichlorphtalsäure, $\text{Є}_8H_2K_2Cl_2\text{Θ}_4$, wurde von Wolff und Strecker (l. c.) einmal bei der Darstellung der Chlornaphtalinsäure erhalten; es schied sich aus der weingeistigen Lösung auf Zusatz von Kali in silberglänzenden Blättchen ab.

Trichlorphtalsäure, $\text{Є}_8H_3Cl_3\text{Θ}_4$ (Laurent, 1843). — Das sechsfach gechlorte Naphtalin, $\text{Є}_{10}H_2Cl_6$, wird 3 bis 4 Tage mit Salpetersäure gekocht, mit Wasser ein harziges Product gefällt (Chlorür der Perchlornaphtalinsäure) und die Flüssigkeit verdunstet, welche zu einem Krystallbrei von Trichlorphtalsäure erstarrt; man reinigt durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser. — Krystallkörner, die sich leicht in Weingeist, Aether und heissem Wasser lösen und beim Erhitzen in Wasser und Trichlorphtalsäureanhydrid zerfallen.

Nitrophtalsäure, $\text{Є}_8H_5(N\text{Θ}_2)\text{Θ}_4$ (Laurent, Ann. 41, 104; Marignac, Ann. 38, 1). — Man gewinnt sie zugleich bei der Darstellung der Phtalsäure aus Naphtalin (siehe oben) oder bei mehrtägiger Destillation des Naphtalins mit oft erneuerter Salpetersäure; es wird von Zeit zu Zeit zur

Trockne gebracht und mit Wasser die geringe Menge Nitrophtalsäure ausgezogen, der wässrige Auszug durch Schütteln mit Aether von etwas Harz befreit, verdunstet und der Rückstand durch Umkrystallisiren gereinigt. — Blassgelbe Tafeln, leicht in Weingeist, Aether und kochendem Wasser, wenig in kaltem Wasser löslich, beim vorsichtigen Erhitzen in Wasser und Anhydrid zerfallend, bei raschem Erhitzen sich unter Abscheidung von Kohle zersetzend.

Nitrophtalsaures Ammonium. Die ammoniakalische Lösung der Säure setzt beim Verdunsten kleine rhombische Säulen des neutralen, $C_8H_3(NH_4)_2(NO_2)O_4$, und glänzende Blättchen des sauren Salzes, $2(C_8H_4(NH_4)(NO_2)O_4) + H_2O$, ab. Die Lösung des nitrophtalsauren Ammoniums giebt mit Chlorbarium, Chlorcalcium, essigsaurem Blei und salpetersaurem Silber Niederschläge; das Bleisalz ist $C_8H_3Pb_2(NO_2)O_4, Pb_2O$, das Silbersalz $C_8H_3Ag_2(NO_2)O_4$ zusammengesetzt.

Phtalsäureanhydrid, $C_8H_4O_3$ (Laurent, Ann. 19, 38. Marignac, Ann. 42, 215). — Durch Sublimation der Phtalsäure gewonnen bildet es lange, seideglänzende, federförmig vereinigte Nadeln, die bei 105° schmelzen, in höherer Temperatur sich unzersetzt verflüchtigen, sich nicht in Wasser lösen und beim Kochen damit in Phtalsäure übergehen. — Trichlorphtalsäureanhydrid, $C_8HCl_3O_3$, krystallisirt nach dem Schmelzen in farblosen Nadeln und geht mit Ammoniak eine Verbindung ein, die Silberlösung weiss fällt.

Phtalaminsäure, $\left.\begin{matrix} H \\ H \\ C_8\overset{''}{H}_8O_2 \end{matrix}\right\} N \; \left.\begin{matrix} H \end{matrix}\right\} O$ (Marignac l. c. Laurent, Journ. f. prakt. Chem. 45, 174). — Die freie Säure ist unbekannt, da sie beim Abdampfen ihrer Lösung Wasser aufnimmt und in saures phtalsaures Ammonium übergeht.

Phtalaminsaures Ammonium, $C_8H_6(NH_4)NO_3$, scheidet sich auf Zusatz von Ammoniak zu einer warmen alkoholischen Lösung des Phtalsäureanhydrids beim Erkalten in kleinen farblosen Prismen ab, die in Wasser leicht löslich sind. Die heisse, weingeistige Lösung dieses Salzes mit concentrirter Silberlösung vermischt erstarrt nach einigen Minuten zu einem aus feinen Nadeln bestehenden Brei, wahrscheinlich ist dieser Niederschlag phtalaminsaures Silber, $C_8H_6AgNO_3$. Er löst sich in heissem Wasser und setzt sich daraus wieder in glänzenden Blättchen ab (welche 40,2 Proc. Silber enthalten).

Phtalimid, $\left.\begin{matrix} C_8\overset{''}{H}_4O_2 \\ H \end{matrix}\right\} N$ (Laurent, Journ. f. prakt. Chem. 8, 17). Saures phtalsaures Ammonium zerfällt bei der Destillation in Wasser und diese Verbindung. — Farblose, sechsseitige Säulen, beim Erhitzen schmelzend und in leichten Blättchen sublimirend, leicht in kochendem Weingeist und Aether, wenig in kochendem Wasser löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Wärme und Wasser fällt aus der Lösung Phtalsäure.

Die heisse, weingeistige Lösung giebt mit salpetersaurem Silber und Ammoniak einen pulverigen oder aus Schuppen bestehenden Niederschlag, der sich in Ammoniak löst und beim Sieden wieder in Schüppchen herausfällt, in heissem Wasser und Ammoniak gelöst aber feine Nadeln abscheidet; der erste schup-

pige Niederschlag ist vielleicht Phtalimid-Silber, $C_8H_4AgNO_2$, der in Nadeln krystallisirende vielleicht phtalaminsaures Silber, $C_8H_6AgNO_3$.

Ein Nitrophtalimid entsteht beim Erhitzen des nitrophtalsauren Ammoniums.

Phtalanilsäure, $\left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ C_6H_5 \\ C_8H_4O_2 \end{matrix}\right\} N \\ H \end{matrix}\right\} O$ (Laurent und Gerhardt, Ann. 68, 33). — Phtalanil wird mit Ammoniak und wenig Weingeist bis zur Lösung gekocht und die noch heisse Flüssigkeit mit Salpetersäure neutralisirt; beim Erkalten krystallisirt die Phtalanilsäure heraus. — Unregelmässige Blätter, die sich wenig in kaltem, mehr in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösen, bei 192° schmelzen und bei dieser Temperatur schon Nadeln von Phtalanil liefern. Die ammoniakalische Lösung der Säure fällt Silber- und Bleilösung, aber nicht Chlorbarium und Chlorcalcium.

Phtalanil, $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_8H_4O_2 \end{matrix}\right\} N$ (Laurent und Gerhardt l. c.). — Das geschmolzene und beim Erkalten wieder erstarrte Gemenge von Anilin und Phtalsäure wird gepulvert und mit wenig Weingeist ausgekocht; es bleibt Phtalanil als krystallinisches Pulver ungelöst, das destillirt und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt wird. — Schöne Nadeln, die bei 203° schmelzen, schon früher sublimiren und nach dem Schmelzen krystallinisch erstarren, sich nicht in Wasser lösen und nach der Destillation in Alkohol löslicher scheinen als vorher.

§. 481. Terephtalsäure, $\left.\begin{matrix} \overset{''}{C_6}H_4 \\ C_2\overset{''}{O}_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2$ (Caillot, Ann. 64, 376. Hofmann, Ann. 97, 209). — Kleine Mengen Terpentinöl werden mit einem grossen Ueberschuss Salpetersäure, die mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, behandelt. Sobald sich beim Kochen keine rothen Dämpfe mehr entwickeln, versetzt man die vom Harz abgeschiedene Mutterlauge mit Wasser, entzieht dem pechartigen Niederschlage mit kochendem Wasser Terebenzinsäure (§. 427) und löst dann im Ammoniak, welche Lösung beim Verdunsten durch Umkrystallisiren und Behandeln mit Thierkohle zu reinigendes terephtalsaures Ammonium liefert. — Die mit einer Säure aus dem Ammoniumsalze gefällte Terephtalsäure ist ein weisses, geschmackloses Pulver, unlöslich in Wasser, Weingeist und Aether, beim Erhitzen zum Theil unverändert sublimirend, zum Theil in Kohlensäure und Benzol zerfallend, beim Erhitzen mit Kalkhydrat sich vollständig in diese Producte zerlegend. — Die Salze krystallisiren meistens. — Das Silbersalz, $C_8H_4Ag_2O_4$, ist ein Niederschlag.

§. 482. Insolinsäure, $\left.\begin{matrix} \overset{''}{C_7}H_6 \\ C_2\overset{''}{O}_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2$ (Persoz, Journ. f. prakt. Chem. 25, 59. Hofmann, 1856, Ann. 97, 197). — Sie entsteht beim Kochen der Cuminsäure oder des Cuminols oder Cymols mit saurem chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure (Nitrocuminsäure oder Benzoesäure werden bei gleicher Behandlung nicht verändert). — In einem

Kolben mit aufgesetztem Kühlrohr erhitzt man langsam 1 Th. Cuminsäure oder Römisch-Kümmelöl mit saurem chromsaurem Kalium, 8 Th. Schwefelsäure und 12 Th. Wasser, bis sich beim Erkalten keine Krystalle oder Oel mehr abscheiden, filtrirt, wäscht den Rückstand mit Wasser, kocht ihn mit Ammoniak, filtrirt vom ausgeschiedenen Chromoxyd und fällt aus dem Filtrat mit Salzäure die Insolinsäure. — Weisses, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Pulver, in hoher Temperatur schmelzend und zum Theil unzersetzt sublimirend, zum Theil in Benzoesäure, Benzol, Kohlensäure und Kohle zerfallend, kaum in kaltem, etwas mehr in kochendem Wasser, fast nicht in Weingeist und nicht in Aether löslich. — Mit Aetzbaryt destillirt zerfällt die Insolinsäure in Benzol, Wasser, Kohlensäure und Kohle; von concentrirter Salpetersäure wird sie auch in der Siedhitze nicht verändert und löst sich auch in kochender concentrirter Schwefelsäure ohne Zersetzung zu erleiden.

Insolinsaures Kalium. Neutrales, $C_9H_6K_2O_4$. Wird durch Weingeist aus der Lösung der Insolinsäure in Kalilauge als krystallinisches, nach dem Trocknen seideglänzendes Pulver gefällt. — Saures, $C_9H_7KO_4$, scheidet sich in Krystallschuppen aus, wenn das neutrale Salz mit Insolinsäure und Wasser gekocht wird. — Insolinsaures Barium. Neutrales, $C_9H_6Ba_2O_4$. Krystallinischer Niederschlag, den Chlorbarium in einer concentrirten Lösung des Ammoniumsalzes hervorbringt. — Insolinsaures Silber. Neutrales, $C_9H_6Ag_2O_4$. Weisser, amorpher, käsiger Niederschlag.

Ein mit Kalilauge zu trennendes Gemenge von neutralem und saurem Insolinsäure-Aethyläther wird beim Einleiten von Salzsäuregas in Weingeist, in welchem Insolinsäure vertheilt ist, gewonnen.

Anisgruppe.

§. 483. Das am besten untersuchte Glied dieser Gruppe, die Anissäure, steht bis jetzt ziemlich isolirt, man kennt nur eine homologe aber noch nicht ausführlicher beschriebene Säure. — Sie ist nicht homolog mit der Salicylsäure, wie man bei der Vergleichung der empirischen Formeln beider Säuren — $C_7H_6O_3$, $C_8H_8O_3$ — vermuthen könnte, die Salicylsäure ist entschieden eine zweibasische Säure, während die Anissäure einbasisch ist. Ausserdem ist auch die mit der Anissäure isomere, mit der Salicylsäure homologe Säure schon in der Kresotinsäure entdeckt. — Die Anissäure besitzt die grösste Aehnlichkeit in ihren Metamorphosen mit der Benzoesäure, welche Aehnlichkeit auch bei den zu beiden Säuren in nächster Beziehung stehenden Verbindungen angetroffen wird. Man hat die correspondirenden Glieder:

C_7H_8O Benzylalkohol.	—	C_7H_6O Benzaldehyd.	—	$C_7H_6O_2$, Benzoesäure.
$C_8H_{10}O_2$ Anisalkohol.	—	$C_8H_8O_2$ Anisaldehyd.	—	$C_8H_8O_3$. Anissäure.

Benzoesäure und Anissäure zeigen beim Erhitzen mit Kalk dasselbe Verhalten:

$$C_7H_6O_2 = CO_2 + \underset{\text{Phenol.}}{C_6H_6},$$

$$C_8H_8O_3 = CO_2 + \underset{\text{Anisol.}}{C_7H_8O}.$$

Phenol und Anisol lassen sich also als correspondirende Verbindungen ansehen (vergl. §. 389) und wir können mit Rücksicht hierauf der Anissäure eine ähnliche rationelle Formel wie der Benzoesäure geben:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C\,O \\ H \end{matrix}\right\} O \,, \qquad \left.\begin{matrix} C_7H_7O \\ C\,O \\ H \end{matrix}\right\} O.$$

Benzoesäure. Anissäure.

Auf gleiche Weise wie aus der Benzoesäure werden aus der Anissäure das Anhydrid, Chlorür und Amid dargestellt, ebenso entsteht mit Salpetersäure die Nitranissäure, welche von Schwefelammonium in Anisalanin und dieses von salpetriger Säure in Anislactinsäure und Azoanisalanin umgewandelt wird; mit Schwefelsäure bildet sie eine zweibasische Sulfanissäure und sie kann endlich in eine der Hippursäure analoge Anisursäure umgewandelt werden.

§. 484. **Anisalkohol**, $\left.\begin{matrix} C_8H_9O \\ H \end{matrix}\right\} O$ (Cannizzaro und Bertagnini, Ann. 98, 188). — Anisaldehyd wird in dem gleichen Volum Weingeist gelöst, mit dem dreifachen Volum weingeistiger Kalilösung vermischt und nach 10 bis 12 Stunden der Weingeist im Wasserbade abdestillirt; der Rückstand wird in Wasser vertheilt und mit Aether geschüttelt, der beim Verdunsten ein braunes Oel zurücklässt. Dieses liefert bei der Destillation bei 260° Anisalkohol, der zur Beseitigung von zuweilen noch anhängendem Anisaldehyd nochmal mit etwas weingeistigem Kali behandelt wird. Zuletzt destillirt man im Kohlensäurestrom und presst das Destillat nach dem Erstarren zwischen Fliesspapier. — Der Anisalkohol krystallisirt in harten, weissen glänzenden Nadeln, die bei etwa 23° (in feuchtem Zustande schon bei 7°) schmelzen und unzersetzt bei 248° bis 250° destilliren. Er ist schwerer als Wasser, hat einen schwachen spirituösen und süsslichen Geruch, einen brennenden Geschmack, verändert sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft nicht, aber nahe bis zum Sieden erhitzt absorbirt er Sauerstoff und wird zu Anisaldehyd. Platinschwarz bei Zutritt der Luft und Salpetersäure und andere oxydirende Stoffe oxydiren ihn leicht zu Anisaldehyd und Anissäure.

Kalium entwickelt namentlich reichlich beim Erwärmen Wasserstoff und beim Erkalten scheidet sich die Kaliumverbindung butterartig ab.

Mässig concentrirte Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid erzeugen eine röthliche, harzartige Masse. Chlorzink wirkt bei gelindem Erwärmen heftig ein unter Bildung von Wasser und eines Oels, das beim Erkalten hart und glasartig wird, bei 100° wieder schmilzt, sich in Schwefelkohlenstoff, aber nicht in Wasser und Alkohol löst.

Wird über Anisalkohol Chlorwasserstoff geleitet, so bilden sich zwei Schichten, von welchen die untere wässrige Salzsäure, die obere $\left.\begin{matrix} C_8H_9O \\ Cl \end{matrix}\right\}$ ist. Letztere zerlegt sich in 24 Stunden mit weingeistigem Ammoniak unter Abscheidung von Salmiak und einer amorphen weissen Substanz, während die weingeistige Lösung die Salzsäureverbindungen

von Anisamin und Dianisamin enthält. Die weingeistige Lösung wird verdunstet, der krystallinische Niederschlag durch Waschen mit Aether von einer öligen Substanz befreit, in siedendem Wasser gelöst, aus welchem zuerst Blättchen des salzsauren Dianisamins herauskrystallisiren; die Mutterlauge liefert dann beim Verdunsten salzsaures Anisamin, das aus Weingeist umkrystallisirt wird. Die Salze werden in kaltem Wasser gelöst, die Lösung mit einem Alkali versetzt und mit Aether geschüttelt, der beim Verdunsten die freien Basen hinterlässt.

Anisamin, $\left.\begin{matrix}C_8H_9O\\H\\H\end{matrix}\right\}N$. — Kleine Nadeln, die in Alkohol und Aether und auch in Wasser löslich sind, über 100° schmelzen, sich aber zu gleicher Zeit färben. Das Anisamin reagirt stark alkalisch und giebt mit Platinchlorid eine in goldgelben Blättchen krystallisirende, in Wasser und Alkohol wenig lösliche Verbindung, $C_8H_{11}NO, HCl, PtCl_2$.

Dianisamin, $\left.\begin{matrix}C_8H_9O\\C_8H_9O\\H\end{matrix}\right\}N$. — Es scheidet sich zuerst ölförmig aus seinen Lösungen, krystallisirt nach mehreren Tagen in weissen Blättchen, löst sich in Weingeist und Aether und in Wasser weniger als das Anisamin, schmilzt zwischen 32° und 33° und reagirt stark alkalisch. Die Platinverbindung, $C_{16}H_{19}NO_2, HCl, PtCl_2 + H_2O$, scheidet sich zuerst ölförmig ab, erstarrt aber allmälig zu kleinen gelben Nadeln und verliert das Krystallwasser bei 100° (Cannizzaro, Ann. 117, 238).

§. 485. Anissäure, $\left.\begin{matrix}C_8H_7O_2\\H\end{matrix}\right\}O$. — Sie wurde 1839 von Cahours (Journ. f. prakt. Chem. 22, 58; 24, 347) aus dem Anisöl dargestellt, später von Laurent (Journ. f. prakt. Chem. 27, 232) aus dem Oel von Artemisia Dracunculus und Draconsäure genannt. Gerhardt bewies die Identität beider. Auch die von Persoz (Ann. 44, 311) aus Sternanis- und Fenchelöl gewonnenen Säuren — Umbellinsäure und Badiansäure — wurden bald als Anissäure erkannt.

Das Anethol, $C_{10}H_{12}O$, — fester oder flüssiger Bestandtheil des Anis-, Fenchel-, Esdragon- und Sternanisöls — liefert bei der Behandlung mit Salpetersäure oder chromsaurem Kalium und Schwefelsäure erst Anisaldehyd (anisylige Säure), welcher sich dann zu Anissäure oxydirt; zugleich treten Essigsäure, bei Anwendung der Chromsäure, und vielleicht Oxalsäure, bei Anwendung der Salpetersäure als Oxydationsmittel, auf:

$$\underset{\text{Anethol.}}{C_{10}H_{12}O} + 4\,O = \underset{\text{Anissäure.}}{C_8H_8O_3} + \underset{\text{Essigsäure.}}{C_2H_4O_2}.$$

Anisalkohol wird durch oxydirende Substanzen in Anissäure verwandelt.

In einer geräumigen Retorte erhitzt man eines der genannten Oele mit wenig Wasser und fügt nach und nach die dreifache Menge gewöhnlicher Salpetersäure hinzu; das entstehende braune Harz wird nach dem Waschen mit

Wasser mit Ammoniak ausgezogen, das darin Unlösliche wieder mit Salpetersäure behandelt, der Auszug aber verdunstet, wobei sich noch mehr Harz abscheidet, das man vollständiger entfernt, indem der Syrup noch einige Male in Wasser gelöst, verdunstet und zuletzt durch Zusatz von Thierkohle entfärbt wird. Die beim Eindampfen gewonnenen Krystalle von anissaurem Ammonium löst man in heissem verdünntem Weingeist, fällt die Anissäure mit Salpetersäure und reinigt sie vollständig durch Umkrystallisiren aus Weingeist und Sublimation. In der Mutterlauge von anissaurem Ammonium findet sich noch nitranissaures Ammonium (Laurent). — Vortheilhafter ist die Oxydation mit Schwefelsäure und chromsaurem Kalium: In einem geräumigen Gefässe werden 6 Th. des Salzes in 9 Th. Wasser gelöst und 7 Th. Schwefelsäure und 1 Th. Anisöl hinzugefügt; bald beginnt eine heftige Reaction mit Aufschäumen, nach einer halben Stunde verdünnt man mit Wasser und reinigt die gefällte Säure durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist. Die Ausbeute ist 50 Proc. vom Oel (Zervas, Ann. 103, 339).

Die Anissäure krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen, langen Nadeln, aus Weingeist in langen, glänzenden rhombischen Säulen, löst sich leicht in Weingeist, Aether und kochendem Wasser, schwierig in kaltem Wasser, schmilzt bei 175°, siedet unzersetzt bei 275° bis 280°, sublimirt aber schon in niedrigerer Temperatur. — Mit Baryt destillirt zerfällt sie in Kohlensäure und Anisol; Chlor und Brom bilden Substitutionsproducte, concentrirte Salpetersäure verwandelt sie zuerst in Nitranis- oder Binitranissäure, beim Kochen damit oder mit Schwefelsäure und Salpetersäure entstehen aber unter Kohlensäureentwickelung Substitutionsproducte des Anisols, häufig auch Chrysanissäure und zuletzt Trinitrophenylalkohol. Englische oder rauchende Schwefelsäure veranlassen bei 110° die Bildung von Sulfanissäure, bei 140° bis 200° die von Disulfanissäure und in noch höherer Temperatur vollständige Zersetzung unter Auftreten von schwefliger Säure. — Nach dem Verschlucken erscheint sie wieder unverändert im Harn.

Anissaures Ammonium, $Є_8H_7(NH_4)Θ_3$. Tafeln, die sich in höherer Temperatur in Ammoniak und Anissäure zerlegen. — Anissaures Barium, $2(Є_8H_7BaΘ_3) + H_2Θ$. Rhombische Blättchen, die sich nach einigen Minuten aus der mit Chlorbarium vermischten Lösung des Ammoniumsalzes abscheiden. — Aus der wässrigen Lösung krystallisirt es beim Verdunsten in wasserfreien, farblosen Tafeln (Engelhardt, Ann. 108, 240). — Anissaures Calcium, $2(Є_8H_7CaΘ_3) + H_2Θ$, setzt sich aus der concentrirten Lösung des Ammoniumsalzes beim Vermischen mit Chlorcalcium sogleich, aus verdünnter Lösung nach einiger Zeit in Nadeln und Blättchen ab. — Anissaures Blei, $2(Є_8H_7PbΘ_3) + H_2Θ$. Krystallisirt aus heissem Wasser beim Erkalten in perlmutterglänzenden Schuppen. — Die kochende Lösung dieses Salzes giebt mit Bleiessig einen aus mikroskopischen Tafeln bestehenden Niederschlag eines basischen Salzes, nach Engelhardt (l. c.) $2(Є_8H_6Pb_2Θ_3) + H_2Θ$. — Anissaures Silber, $Є_8H_7AgΘ_3$. Weisser Niederschlag, aus heissem Wasser in feinen Nadeln krystallisirend. — Durch das bei den salicylsauren Salzen beschriebene Verfahren konnten keine Salze der Anissäure mit 2 At. Metall (ausser dem Bleisalz) erhalten werden (Engelhardt).

Chloranissäure, $Є_8H_7ClΘ_3$ (Laurent, l. c. Cahours, Journ. f. prakt Chem. 36, 342). — Auf geschmolzene oder nur gepulverte Anissäure lässt man Chlor einwirken und reinigt das Product durch Umkrystallisiren aus Weingeist. — Farblose, feine glänzende Nadeln, schmilzt bei 176° bis 180°, lässt sich unzersetzt destilliren, löst sich kaum in Wasser, leicht in Weingeist und Aether. Chlor scheint selbst im Sonnenlichte nicht mehr darauf einzuwirken. Bei der Destillation mit starken Basen zer-

fällt die Chloranissäure in Kohlensäure und Chloranisol. — Die Salze mit Alkalien sind leicht löslich und ihre nicht zu verdünnten Lösungen fällen Chlorbarium-, Chlorcalcium-, Blei- und Silberlösungen.

Bromanissäure, $C_8H_7BrO_3$ (Laurent. Cahours, l. c.). — Darstellung wie Chloranissäure. — Weisse glänzende Nadeln, bei 204° bis 205° schmelzend und unzersetzt destillirbar, in heissem Wasser kaum, in Weingeist und Aether leicht löslich. Bei der Destillation mit Kalk zerfällt die Bromanissäure in Kohlensäure und Bromanisol. Die Salze wie bei Chloranissäure.

Jodanissäure, $C_8H_7JO_3$ (Griess, Ann. 117, 54). — Aus dem Azoanisalanin mit Jodwasserstoff dargestellt bildet sie sehr kleine, kaum in Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösliche Nadeln.

Nitranissäure, $C_8H_7(NO_2)O_3$ (Cahours, Ann. 69, 236. Laurent, l. c.). — Die bei der Darstellung der Anissäure gewonnene Mutterlauge enthält nitranissaures Ammonium (siehe oben); man fällt mit Salpetersäure und kocht den Niederschlag eine halbe Stunde mit dieser Säure. — Nitranissäure bildet sich auch, wenn Anisöl, Fenchelöl u. s. w. bis zur völligen Lösung mit Salpetersäure gekocht werden. Wasser fällt Nitranissäure, die durch Umwandlung in das Ammoniumsalz, Umkrystallisiren u. s. w. gereinigt wird. — Aus heissem Wasser krystallisirt sie in kleinen glänzenden Nadeln, die bei 175° bis 180° schmelzen, in höherer Temperatur zum Theil unzersetzt sublimiren, zum Theil sich schwärzen, leicht in Weingeist und Aether in der Wärme, weniger in der Kälte, kaum in kaltem, etwas mehr in heissem Wasser löslich sind.

Die Nitranissäure wird durch Chlor, Brom und Salpetersäure nicht verändert, giebt mit Schwefelammonium Anisalanin und wird von schwefligsaurem Ammonium ähnlich wie das Nitronaphtalin zersetzt. Mit Phosphorchlorid entsteht eine gelbe Flüssigkeit, wahrscheinlich Nitranisylchlorür. Von Schwefelsäureanhydrid wird sie vollständig zersetzt.

Die Salze der Nitranissäure mit Kalium, Natrium und Ammonium sind leicht löslich, die mit den übrigen Metallen schwer oder nicht löslich in Wasser. — Das Bariumsalz, $C_8H_6Ba(NO_2)O_3 + 2H_2O$, ist ein krystallinischer Niederschlag (Engelhardt).

Nach Laurent vereinigt sich die Nitranissäure mit Anissäure — $C_8H_7(NO_2)O_3, C_8H_8O_3$ —, mit Bromanissäure — $C_8H_7(NO_2)O_3, C_8H_7BrO_3$ — und mit Chloranissäure. Das Ammoniumsalz der ersteren krystallisirt aus der weingeistigen Lösung der Mutterlauge von anissaurem Ammonium (siehe Darstellung der Anissäure) in halbkugeligen Massen und die daraus gefällte Säure krystallisirt in glatten Nadeln; bei Behandlung dieser Säure mit Brom und Chlor entstehen die beiden anderen Säuren.

Trinitranissäure, $C_8H_5(NO_2)_3O_3$, bildet sich nach Cahours bei Behandlung der Anissäure mit einem Gemisch von rauchender Schwefelsäure und Salpetersäure in der Kälte.

Anissäureäther sind von Cahours (Journ. f. prakt. Chem. 36, 429) untersucht.

Anissäure-Methyläther, $\left.\begin{matrix}C_8H_7O_2\\CH_3\end{matrix}\right\}O$. — Man destillirt 2 Th. Holzgeist mit 1 Th. Anissäure und 1 Th. Vitriolöl, wäscht das Destillat mit Sodalösung und krystallisirt aus Weingeist. — Weisse glänzende Schuppen, schwach nach Anis riechend, bei 46° bis 47° schmelzend und in sehr hoher Temperatur unzersetzt destillirend; leicht in Weingeist und Aether, nicht in Wasser löslich. — Von Chlor, Brom und Salpetersäure wird er in Chloranissäure-, Bromanissäure- und Nitranissäure-Methyläther verwandelt.

Anissäure-Aethyläther, $\left.\begin{matrix}C_8H_7O_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$. — Eine Lösung der Anissäure in absolutem Weingeist wird mit Salzsäuregas gesättigt, destillirt und aus dem Destillat auf gewöhnliche Weise der Aether abgeschieden. — Farblose Flüssigkeit, schwerer als Wasser, dem Anethol ähnlich riechend, über 250° bis 255° siedend. — Verhalten gegen Chlor, Brom und Salpetersäure wie das der vorigen Verbindung.

Chloranissäure-Methyläther, $\left.\begin{matrix}C_8H_6ClO_2\\CH_3\end{matrix}\right\}O$, ist eine krystallisirte Verbindung.

Chloranissäure-Aethyläther, $\left.\begin{matrix}C_8H_6ClO_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$, bildet glänzende Krystalle.

Bromanissäure-Methyläther, $\left.\begin{matrix}C_8H_6BrO_2\\CH_3\end{matrix}\right\}O$. — Anissäure-Methyläther wird mit Brom behandelt, oder Bromanissäure mit Holzgeist und wenig Schwefelsäure erwärmt. — Kleine, wasserhelle Säulen, in gelinder Wärme schmelzend.

Bromanissäure-Aethyläther, $\left.\begin{matrix}C_8H_6BrO_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$. — Weisse, glänzende Nadeln, leicht schmelzend und bei starkem Erhitzen verdampfend.

Nitranissäure-Methyläther, $\left.\begin{matrix}C_8H_6(NO_2)O_2\\CH_3\end{matrix}\right\}O$. — Aus Nitranissäure und Holzgeist oder Anissäure-Methyläther und rauchender Salpetersäure darzustellen. — Gelbliche Blätter, gegen 100° schmelzend und sich in höherer Temperatur verflüchtigend.

Nitranissäure-Aethyläther, $\left.\begin{matrix}C_8H_6(NO_2)O_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$. — Schöne, glänzende Tafeln, bei 98° bis 100° schmelzend (Cahours, l. c. Mitscherlich, Journ. f. prakt. Chem. 22, 195).

Sulfanissäure, $C_8H_6\left.\begin{matrix}SO_2\\O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$ (Zervas, Ann. 103, 339. Limpricht). — Auf Anissäure wird Schwefelsäureanhydrid geleitet, oder Anissäure mit concentrirter Schwefelsäure auf 110°, oder mit rauchender Schwefelsäure auf 100° zwei Stunden erwärmt, das Product mit Wasser verdünnt, mit kohlensau-

rem Blei neutralisirt und das aus dem Filtrat anschiessende sulfanissaure Blei mit Schwefelwasserstoff zerlegt. — Luftbeständige Krystallnadeln, die bei 100° 1 Mol. Krystallwasser verlieren und sich bis 170° nicht weiter verändern, sich leicht in Wasser, auch in Weingeist, aber nicht in Aether lösen. Sie wird von concentrirter Schwefelsäure bei 200° unter Kohlensäureentwickelung in Disulfanisolsäure verwandelt. — Sulfanissaures Barium. Neutrales, $C_8H_6Ba_2SO_6 + H_2O$ und $4H_2O$. Schöne, in Wasser leicht lösliche Krystalle. — Sulfanissaures Blei. Neutrales, $C_8H_6Ba_2SO_6 + H_2O$ und $4H_2O$. In kaltem Wasser kaum, in heissem leicht lösliche prachtvolle Krystallnadeln. — Saures, $C_8H_9PbSO_6 + H_2O$. Warzenförmige, in kaltem und heissem Wasser leicht lösliche Krystalle. — Sulfanissaures Silber. In Wasser schwer lösliche Krystallwarzen.

Disulfanisolsäure, $\left.\begin{array}{r} C_7\overset{''}{H_6}O \\ SO_2 \\ SO_2 \\ H_2 \end{array}\right\} \begin{array}{l} O \\ \\ O \end{array}$ (Zervas, l. c.). — Anissäure und rauchende Schwefelsäure werden allmälig auf 205°, oder Anisol und rauchende Schwefelsäure mit einander erhitzt. Das Product wird mit Wasser vermischt, mit kohlensaurem Blei gesättigt, das Filtrat im Wasserbade verdunstet, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und mit starkem Weingeist gefällt; der Niederschlag wird in Wasser gelöst, mit Schwefelwasserstoff das Blei entfernt und das Filtrat mit kohlensaurem Barium neutralisirt, welches beim Verdunsten kleine Krystallkörner des Bariumsalzes, $C_7H_6Ba_2S_2O_7 + H_2O$, liefert. — Die aus dem Bleisalz mit Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzte Säure zersetzt sich beim Kochen ihrer Lösung und kann nicht krystallisirt erhalten werden.

Anissäureanhydrid, $\left.\begin{array}{r} C_8H_7O_2 \\ C_8H_7O_2 \end{array}\right\} O$ (Pisani, Ann. 102, 284). — Anissaures Natrium wird mit Phosphoroxychlorid behandelt. — Kleine, seidenartig glänzende, concentrisch gruppirte Nadeln, leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser, bei 99° schmelzend und in höherer Temperatur destillirend.

Anisylchlorür, $\left.\begin{array}{r} C_8H_7O_2 \\ Cl \end{array}\right\}$ (Cahours, Ann. 70, 47). — Es bildet sich bei Destillation der Anissäure mit Phosphorchlorid und ist eine farblose Flüssigkeit von 1,261 spec. Gew. bei 15°, die bei 262° siedet. — Wird Anisylaldehyd mit Brom tropfenweise vermischt, dann mit etwas Aether gewaschen, abgepresst und aus Aether umkrystallisirt, so bekommt man weisse, seidenartige, fast unzersetzt destillirende Nadeln von der Zusammensetzung $C_8H_7O_2, Br$. Sie sind vielleicht das Anisylbromür, da siedende concentrirte Kalilauge sie in Anissäure und Bromkalium verwandelt, vielleicht aber auch das gebromte Anisaldehyd (Cahours, Ann. 56, 311).

Anisamid, $\left.\begin{array}{r} C_8H_7O_2 \\ H \\ H \end{array}\right\} N$ (Cahours, Ann. 70, 47). — Anisylchlorür oder Anissäureäther werden mit Ammoniak behandelt. — Es krystallisirt aus weingeistiger Lösung in schönen Prismen.

Anisanilid, Phenylanisamid, $\left.\begin{array}{r} Є_8H_7Θ_2 \\ Є_6H_5 \\ H \end{array}\right\} N$ (Cahours, l. c.). — Aus Anisylchlorür und Anilin darzustellen. — Aus Alkohol krystallisirt es in feinen Nadeln, die schon in gelinder Wärme sublimiren.

§. 486. Anisalanin (Anisaminsäure), $\left.\begin{array}{r} H \\ H \\ Є_7H_6Θ \\ ЄΘ \\ H \end{array}\right\} \begin{array}{l} N \\ \\ Θ \end{array}$ (Zinin, Ann. 92, 327. Cahours, Ann. 109, 21). — Nitranissäure wird in alkoholischer oder wässriger Lösung mit Schwefelammonium reducirt, das eingedampfte Filtrat mit einer Säure versetzt und der Niederschlag aus Weingeist oder Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt.

Aus Weingeist krystallisirt das Anisalanin in kurzen, dicken vierseitigen Prismen, aus heissem Wasser in längeren Nadeln, in Weingeist und Aether ist es namentlich in der Wärme leicht löslich, von kochendem Wasser bedarf es das 800fache Gewicht, von kaltem Wasser noch mehr zur Lösung; es schmilzt bei 180°, destillirt bei höherer Temperatur unter theilweiser Zersetzung in Kohlensäure und Anisidin und wird vollständig in diese Bestandtheile bei der Destillation mit Baryt zerlegt:

$$Є_8H_9NΘ_3 = ЄΘ_2 + \underset{\text{Anisidin.}}{Є_7H_9NΘ}.$$

Bei Behandlung der salpetersauren Lösung mit salpetriger Säure entsteht eine stickstofffreie krystallisirende Säure (Anislactinsäure, Oxanissäure). Die kalte alkoholische Lösung liefert beim Einleiten salpetriger Säure Azoanisalanin (Griess, Ann. 117, 44).

Das Anisalanin bildet mit Säuren und Metallen Salze.

Ammonium-Anisalanin, $Є_8H_8(NH_4)NΘ_3$, ist leicht löslich und krystallisirt schwierig. Die Lösung giebt mit salpetersaurem Silber einen weissen, käsigen, in Ammoniak und Säuren leicht löslichen Niederschlag: $Є_8H_8AgNΘ_3$.

Salzsaures Anisalanin, $Є_8H_9NΘ_3, HCl$. — Feine, weisse Nadeln, in Wasser und siedendem Alkohol ziemlich leicht, in Salzsäure kaum löslich; die mit Platinchlorid vermischte salzsaure Lösung scheidet bei langsamem Verdunsten bräunliche Prismen, bei raschem Verdunsten dünne, goldgelbe, büschelförmig vereinigte Nadeln ab: $Є_8H_9NΘ_3, HCl, PtCl_2$.

Jodwasserstoffsaures Anisalanin, $Є_8H_9NΘ_3, HJ$, krystallisirt in Blättchen oder Nadeln, löst sich leicht in Wasser und Alkohol und wird von Aether aus alkoholischer Lösung gefällt.

Salpetersaures Anisalanin, $Є_8H_9NΘ_3, NHΘ_3$. — Bündelförmig zusammengewachsene, ziemlich grosse Prismen. — Schwefelsaures Anisalanin, $2Є_8H_9NΘ_3, SH_2Θ_4$. Seidenartig glänzende Nadeln.

Methyl-Anisalanin, $\left.\begin{array}{r} H \\ H \\ Є_7H_6Θ \\ ЄΘ \\ ЄH_3 \end{array}\right\} \begin{array}{l} N \\ \\ Θ \end{array}$. — Nitranissäure-Methyläther wird mit Schwefelammonium behandelt. — Schwach gelblich gefärbte, durchkreu-

zende Prismen, wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich. — Die Lösung in Salzsäure liefert beim Verdunsten kleine glänzende Prismen von salzsaurem Methyl-Anisalanin, die sich schwierig in kaltem, leicht in siedendem Wasser und in Alkohol lösen. Ihre Lösung giebt mit Platinchlorid einen Niederschlag, der aus Alkohol in röthlichen Prismen krystallisirt:

$$C_8H_8(CH_3)NO_3, HCl, PtCl_2.$$

Aethyl-Anisalanin, $\left.\begin{matrix} H \\ H \\ C_7H_6O \\ CO \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} N \\ \\ O \end{matrix}$. — Wie die Methylverbindung darzustellen. — Farblose Prismen, nicht in Wasser, leicht in Alkohol, weniger in Aether löslich und beim Verdunsten der Lösungen einen Syrup hinterlassend, der erst nach einiger Zeit erstarrt. In Alkalien ist es unlöslich, mit Säuren bildet es gut krystallisirende Verbindungen. — Salzsaures Aethyl-Anisalanin, $C_8H_8(C_2H_5)NO_3, HCl$, bildet farblose Krystalle, die sich leicht in Aether, Alkohol und siedendem Wasser, wenig in kaltem Wasser lösen, beim Erwärmen schmelzen und sich in höherer Temperatur zersetzen. Mit Platinchlorid entsteht ein Niederschlag,

$$C_8H_8(C_2H_5)NO_3, HCl, PtCl_2,$$

der sich aus alkoholischer Lösung in ziemlich grossen bräunlichrothen Prismen abscheidet und in Aether unlöslich ist.

§. 487. Azoanisalanin (Diazoanis-Amidanissäure), $C_{15}H_{15}N_3O_6$ (P. Griess, Ann. 117, 44) [hinsichtlich der Bildung und Zersetzung ist Azobenzalanin §. 457 zu vergleichen]. — In die kalt gehaltene alkoholische Lösung des Anisalanins leitet man salpetrige Säure oder vermischt mit Aethylnitrit, wobei jeder Ueberschuss der salpetrigen Säure zu vermeiden und überhaupt mit möglichst kleinen Quantitäten zu arbeiten ist; das sich abscheidende gelbgrüne amorphe Pulver wird durch Waschen mit Alkohol gereinigt. — Das Azoanisalanin erscheint nur selten krystallinisch, ist gelb oder gelbgrün gefärbt, ist unlöslich in Wasser, Weingeist und Aether und zersetzt sich erst über 100° mit schwacher Verpuffung. In Alkalien löst es sich und wird, wenn nicht bis zum Kochen erhitzt wurde, von Säuren wieder unverändert gefällt. In den Salzen sind 2H durch Metalle ersetzt; nur die der Alkalimetalle sind löslich in Wasser; nach dem Trocknen tritt erst über 160° Zersetzung ein.

Das Kaliumsalz, $C_{16}H_{13}K_2N_3O_6 + 2H_2O$, setzt sich in goldgelben Blättchen aus der Auflösung des Azoanisalanins in überschüssigem kohlensaurem Kalium ab; es zeigt in der Flüssigkeit schwimmend sehr schönes Farbenspiel, löst sich leicht in Wasser, schwer in concentrirter Lösung von kohlensaurem Kalium, nicht in Alkohol und Aether; die wässrige Lösung zersetzt sich beim Kochen, das trockne Salz bei etwa 180°.

Aethyl-Azoanisalanin, $C_{16}H_{13}(C_2H_5)_2N_3O_6$, wird (wie die entsprechende Verbindung der Benzoesäure) bei Einwirkung der salpetrigen Säure auf die alkoholische Lösung des Aethyl-Anisalanins gewonnen und bildet lange, schmale, gelbrothe Blättchen, die in Alkohol und Aether, aber nicht in Wasser löslich sind, beim Erhitzen schmelzen und sich dann zersetzen und von Säuren und Alkalien wie das Azoanisalanin zersetzt werden. — Die Methylverbindung krystallisirt in gelbrothen Blättchen.

In concentrirter Salzsäure löst sich das Azoanisalanin beim Erwärmen unter Stickgasentwickelung und Bildung von Anisalanin und eines rothbraunen amorphen Pulvers, $C_{16}H_{14}O_7$, vielleicht nach der Gleichung:

$$2\,C_{16}H_{15}N_3O_6 + H_2O = \underset{\text{Anisalanin.}}{2\,C_8H_9NO_3} + \underset{\text{Rothe Verbindung.}}{C_{16}H_{14}O_7} + 4\,N.$$

Der amorphe rothe Körper löst sich in Weingeist, nicht in Wasser, wird auch von alkalischen Flüssigkeiten gelöst und von Säuren wieder gefällt.

Wie die Chlorwasserstoffsäure verhält sich auch die Bromwasserstoffsäure; die Jodwasserstoffsäure dagegen bewirkt Zersetzung in Anisalanin, Jodanissäure und Stickstoff:

$$C_{16}H_{15}N_3O_6 + HJ = \underset{\text{Jodanissäure.}}{C_8H_7JO_3} + \underset{\text{Anisalanin.}}{C_8H_9NO_3} + 2\,N.$$

Beim Einleiten salpetriger Säure in kochenden Alkohol, in welchem Azoanisalanin vertheilt ist, löst sich letzteres rasch unter Stickgasentwickelung und Bildung von Anissäure (vergl. S. 882).

Die alkalische Lösung des Azoanisalanins entwickelt beim Kochen Stickgas und Essigsäure erzeugt darauf einen Niederschlag, der aus Anisalanin und dem oben beschriebenen amorphen Körper, $C_{16}H_{14}O_7$, besteht (vergl. S. 882).

§. 488. Anisursäure, $\left.\begin{array}{r} H \\ C_7H_5O \\ CO \\ CH_2 \\ H \end{array}\right\} \begin{array}{l} N \\ \\ O \end{array}$ (Cahours, Ann. 109, 32). — Die in den thierischen Organismus gelangte Anissäure findet sich unverändert im Harn wieder (Bertagnini, Ann. 97, 252). Wird aber die Silberverbindung des Glycocolls mit Anisylchlorür behandelt, so entsteht Anisursäure, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Weingeist farblose, prismatische Nadeln bildet, sich in höherer Temperatur zersetzt und von Säuren in Glycocoll und Anissäure zerlegt wird.

§. 489. Eine der Anissäure homologe Säure, $C_9H_{10}O_3$, hat Cannizzaro (Ann. 117, 243) aus dem Anisalkohol auf folgende Weise dargestellt: Derselbe wurde mit Salzsäure in C_8H_9OCl und dieses durch Kochen mit alkoholischer Cyankaliumlösung in die Cyanverbindung verwandelt. Die letztere wurde bis zum Aufhören der Ammoniakentwickelung mit Kalilauge gekocht, mit Salzsäure die neue Säure ölig gefällt, durch Schütteln mit Aether gelöst und beim Verdunsten der ätherischen Schicht ölförmig erhalten. Zur Reinigung wurde sie in kalter Sodalösung gelöst, mit Säuren wieder gefällt und aus Wasser umkrystallisirt. — Sie krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, schmilzt zwischen 85° und 86°, löst sich leicht in Alkohol, Aether und siedendem Wasser, wenig in kaltem Wasser. Das Silbersalz, $C_9H_9AgO_3$, ist in kaltem Wasser kaum, in siedendem Wasser etwas mehr löslich.

§. 490. **Anisaldehyd** (anisylige Säure), $C_8H_8O_2$. — Er wurde 1845 von Cahours (Ann. 56, 307) bei der Oxydation des Anisöls mit verdünnter Salpetersäure, 1856 von Cannizzaro und Bertagnini (Ann. 98, 188) durch Oxydation des Anisalkohols und in demselben Jahre von Piria (Ann. 100, 104) durch Destillation des anissauren Calciums mit ameisensaurem Calcium gewonnen. — Anisöl, Sternanisöl, Fenchelöl oder Esdragonöl kocht man mit verdünnter Salpetersäure, bis das Oel zu Boden sinkt, wäscht es mit Wasser und verdünnter Kalilauge, destillirt und schüttelt das Destillat mit einer warmen Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium; die nach dem Erkalten sich abscheidenden Krystalle wäscht man mit Weingeist, löst sie in heissem Wasser und fügt Sodalösung hinzu, worauf sich die anisylige Säure abscheidet, die nochmals destillirt wird. — Das mit saurem schwefligsaurem Natrium und etwas Weingeist vermischte Anisstearopten färbt sich sogleich gelb und nach längerem Stehen in der Wärme verschwindet die gelbe Farbe, es bildet sich ein dickflüssiges, nicht mehr erstarrendes Oel und aus den wässrigen Lösungen setzen sich beim Verdunsten Krystalle von schwefligsaurem Anisaldehyd-Natrium ab:

$$\underset{\text{Anethol.}}{C_{10}H_{12}O} + H_2O = \underset{\text{Methyl.}}{C_2H_6} + \underset{\text{Anisaldehyd.}}{C_8H_8O_2}.$$

In welcher Form das Methyl austritt, ist noch zu untersuchen (Städeler und Wächter, Ann. 116, 171). — Farbloses, gewürzhaft riechendes Oel, das zwischen 253° und 255° siedet, bei 20° das spec. Gew. 1,09 besitzt, sich nicht in Wasser, in jedem Verhältniss in Weingeist und Aether löst. Der Anisaldehyd verwandelt sich an der Luft und mit heisser Salpetersäure oder schmelzendem Kalihydrat in Anissäure, mit Chlor und Brom in Substitutionsproducte, wird von Phosphorchlorid heftig angegriffen und liefert verschiedene Zersetzungsproducte, löst sich bei längerem Kochen in concentrirter Kalilauge und wird von weingeistigem Kali in Anisalkohol und Anissäure zerlegt; mit Ammoniak entsteht Anishydramid, mit Schwefelammonium Sulfanisaldehyd, C_8H_8SO, ein weisses Pulver.

Bromanisaldehyd, $C_8H_7BrO_2$ (Cahours, Ann. 56, 307). — Auf Anisaldehyd lässt man Brom (aber nicht im Ueberschuss) einwirken, wäscht das Product rasch mit Aether, presst es zwischen Papier und krystallisirt aus Aether um. — Weisse, seidenartige Nadeln, die fast unzersetzt destilliren und beim Kochen mit concentrirter Kalilauge in Bromkalium und anissaures Kalium zerfallen.

Anisolschweflige Säure, $\left.\begin{matrix} S''O \\ (C_8H_7O)H \end{matrix}\right\} O_2$ (Bertagnini, Ann. 85, 189). — Das Ammonium- und Kaliumsalz sind krystallisirende Verbindungen, das Natriumsalz, $2(C_8H_7NaSO_3) + H_2O$, bildet farblose, glänzende Blättchen, die in Wasser und Weingeist löslich sind, beim Kochen mit Wasser oder mit Säuren und Alkalien Anisaldehyd abscheiden, mit Brom eine krystallinische Verbindung (Bromanisaldehyd?) bilden, die sich mit sauren schwefligsauren Alkalien vereinigt und mit Ammoniak behandelt Anishydramid abscheidet.

Anishydramid, $\left.\begin{matrix} C_8H_8O \\ C_8H_8O \\ C_8H_8O \end{matrix}\right\} N_2$ (Cahours, Ann. 56, 309. Bertagnini 88, 128). — Die nach längerem Stehen aus einer Mischung des Anisalde-

hyds mit dem vier- bis fünffachen Ammoniak sich abscheidenden Krystalle werden abgepresst und aus Weingeist oder Aether umkrystallisirt. — Farblose, harte Prismen, die bei 120° schmelzen, bei 165° bis 170° in Anisin übergehen, sich nicht in Wasser, aber in erwärmter Salzsäure lösen und daraus beim Erkalten krystallisiren.

Anisin, $C_{24}H_{24}N_2O_3$ (Bertagnini, l. c.). — Anishydramid wird 2 Stunden auf 165° bis 170° erhitzt, das Product in heissem Weingeist gelöst und mit Salzsäure vermischt und die beim Erkalten sich abscheidende Krystallmasse von salzsaurem Anisin mit Kalilauge oder Ammoniak zersetzt. — Durchsichtige Krystalle von bitterem Geschmack und alkalischer Reaction, die sich kaum in kochendem Wasser, wenig in Aether, leichter in Weingeist lösen. — Salzsaures Anisin, $C_{24}H_{24}N_2O_3, HCl$, bildet weisse, glänzende Nadeln, die bei 100° entweichendes Krystallwasser enthalten, sich wenig in Wasser, leicht in Weingeist lösen und mit Platinchlorid eine in glänzenden Blättchen krystallisirende Verbindung, $C_{24}H_{24}N_2O_3, HCl, PtCl_2$, bilden.

§. 491. Anethol, $C_{10}H_{12}O$. — In dem Anis- (Pimpinella Anisum), Fenchel- (Anethum Foeniculum), Esdragon- (Artemisia Dracunculus) und Sternanisöl (Illicium anisatum) kommt diese Verbindung zugleich mit geringen Mengen eines Kohlenwasserstoffs, $C_{10}H_{16}$, vor. Es sind verschiedene Varietäten des Anethols zu unterscheiden, denn bald ist es krystallinisch, bald ölförmig und auch im Siedepunkte finden sich Abweichungen. Untersucht wurde es namentlich von Dumas (Ann. 6, 253), Blanchet und Sell (Ann. 6, 287), Cahours (Ann. 41, 46), Laurent (Journ. f. prakt. Chem. 27, 232) und Gerhardt (Journ. f. prakt. Chem. 36, 267).

Festes Anethol. — Das bei 0° erstarrte Anis-, Fenchel- oder Sternanisöl wird zwischen Fliesspapier gepresst und der Rückstand mehreremal aus Weingeist umkrystallisirt. — Weisse, bei 0° zerreibliche Krystalle, die nach Anisöl riechen, bei 20° schmelzen, bei 220° oder etwas darüber unzersetzt sieden und bei 12° das spec. Gew. 1,044 besitzen.

Flüssiges Anethol. — Fenchelöl oder Esdragonöl werden der fractionirten Destillation unterworfen und das zuletzt Uebergehende so oft rectificirt bis es constanten Siedepunkt besitzt. — Das Anethol aus Fenchelöl wird bei — 10° nicht fest, ist leichter als Wasser und siedet bei 225°. — Das aus Esdragonöl besitzt bei 15° das spec. Gew. 0,945 und siedet bei 206°.

Das Anethol bildet mit Salzsäure eine flüssige Verbindung, $C_{10}H_{12}O, HCl$. Von concentrirter Phosphorsäure, Phosphorsäureanhydrid, geringen Mengen concentrirter Schwefelsäure, Jod, einer Auflösung von Jod in Jodkalium, von Zinnchlorid wird das Anethol in das isomere Anisoin verwandelt.

Verdünnte Salpetersäure verwandelt das Anethol zuerst in ein bei etwa 225° siedendes Oel, das sich mit saurem schwefligsaurem Natrium zu thianisoinsaurem Natrium — $C_{10}H_{13}NaSO_4$ — vereinigt (Städeler und Wächter, Ann. 116, 161. Siehe unten). Beim Erhitzen mit stärkerer Salpetersäure entsteht zuerst Anisaldehyd, dann Anissäure; ebenso wirkt chromsaures Kalium und Schwefelsäure. — Bei längerem

Stehen mit etwas Weingeist und saurem schwefligsaurem Kalium wird Anisaldehyd gebildet. — Wässriges und weingeistiges Kali, sowie schmelzendes Kalihydrat verändern das Anethol nicht; beim Erhitzen mit Natronkalk auf 300° im zugeschmolzenen Rohre soll eine eigenthümliche Säure entstehen.

Chlor erzeugt aus dem Anethol klebrige, zähe Substitutionsproducte. Brom bildet Tribromanethol, $C_{10}H_9Br_3O$, das aus Aether in glänzenden Krystallen anschiesst, sich nicht in Wasser, wenig in Weingeist löst und etwas über 100° zersetzt wird. Phosphorchlorid erzeugt ein nicht unzersetzt destillirbares Oel, wahrscheinlich $C_{10}H_{12}Cl_2$.

Anisoin, $C_{10}H_{12}O$ (Gerhardt, Cahours, Laurent l. c. Will und Rhodius, Ann. 65, 230. Kraut und Uelsmann, Journ. f. prakt. Chem. 77, 490). — Anethol wird mit Antimonchlorür behandelt, bis es roth geworden ist, dann mit Wasser gekocht, der weisse Absatz zwischen Papier gepresst und durch Lösen in wenig Aether und Fällen mit schwachem Weingeist gereinigt. — Das Anisoin ist ein weisses, geruchloses Pulver, das durch freiwilliges Verdunsten seiner ätherischen Lösung in kleinen Nadeln erhalten werden kann, schmilzt bei 140° bis 145°, zerlegt sich bei der Destillation in Metanethol und Metanetholcampher, ist schwerer als Wasser und löst sich in Aether, aber nicht in Wasser oder Weingeist. Bei 100° wird es von Chlorgas in Bichloranisoin übergeführt und beim Auflösen in rauchender Salpetersäure in Binitroanisoin, $C_{10}H_{10}(NO_2)_2O$, verwandelt; letzteres wird durch Wasser aus der Lösung als schneeweisses, stark elektrisches Pulver gefällt, das beim Kochen mit Kalilauge Ammoniak entwickelt und in humusartige Substanzen übergeführt wird.

Metanetholcampher, $C_{10}H_{12}O$, entsteht nach Gerhardt (l. c.) bei der trocknen Destillation des Anisoins und setzt sich im Halse der Retorte ab, oder beim Auftropfen von Anethol auf schmelzendes Chlorzink. — Er bildet farblose, geruchlose Krystalle, die über 100° schmelzen, zu einer strahlig warzigen Masse erstarren und unverändert destilliren.

Metanethol, $C_{10}H_{12}O$ (Gerhardt l. c.). — Entsteht gleichzeitig mit der vorigen Verbindung, welche auch durch wiederholte Destillation über Chlorzink in diese übergeführt wird. — Farbloses, weinartig riechendes Oel, von 0,954 spec. Gew. bei 25°, welches bei 206° siedet und sich mit carminrother Farbe in concentrirter Schwefelsäure unter Bildung von

Metanetholschwefelsäure, $C_{10}H_{12}SO_4$ (?), löst. Diese Säure entsteht auch bei der Lösung des Anethols in dem Drei- bis Vierfachen concentrirter Schwefelsäure. Die mit Wasser verdünnte und mit kohlensaurem Barium neutralisirte Lösung lässt nach dem Filtriren und Abdampfen das metanetholschwefelsaure Barium als gelbliche, amorphe, gummiartige Masse, die sich in Wasser und Weingeist leicht löst und mit Eisenchlorid eine dunkelviolette Färbung giebt. — Die Metanetholsäure soll auch bei Erhitzen des Thymols mit überschüssiger Schwefelsäure auf 240° entstehen (Lallemand, Ann. 102, 119).

§. 492. Thianisoinsäure, $C_{10}H_{14}SO_4$. — Die Säure wurde von Limpricht (Ann. 97, 364) entdeckt und Anisoinsäure genannt, aber

der Schwefelgehalt derselben übersehen; Städeler und Wächter (Ann. 116, 161) ermittelten die wahre Zusammensetzung. — Anisöl wird mit dem dreifachen Volum Salpetersäure von 1,1 spec. Gew. etwa eine Stunde gekocht, das gebildete schwere ölförmige Product destillirt und das bis 280° Uebergehende (der grösste Theil siedet zwischen 215° bis 245°) mit einer Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium und etwas Weingeist mehrere Tage erwärmt und häufig geschüttelt. Das Oel vermindert sich allmälig und es scheiden sich Krystalle von thianisoinsaurem Natrium ab, die abgepresst und aus siedendem Weingeist umkrystallisirt werden. Die concentrirte Lösung dieses Salzes scheidet auf Zusatz eines Bariumsalzes thianisoinsaures Barium ab, woraus mit Schwefelsäure die freie Säure gewonnen wird. — Die Thianisoinsäure ist eine krystallinische, in Wasser, Weingeist und Aether leicht lösliche Masse, schmeckt stark sauer und etwas adstringirend und zuletzt süss, schmilzt schon unter 100° und erstarrt wieder krystallinisch, verliert bei 100° das Krystallwasser und erstarrt dann amorph, zersetzt sich in höherer Temperatur unter Aufblähen, Verkohlung und Entwickelung von schwefliger Säure und öliger, beim Erkalten erstarrender Tropfen. — Die Thianisoinsäure bildet mit den meisten Basen krystallisirbare, in Wasser leicht, in Weingeist schwer, in Aether nicht lösliche Salze, die durch Säuren schwierig zersetzt werden.

Thianisoinsaures Natrium, $C_{10}H_{13}NaSO_4 + H_2O$. Es krystallisirt in zarten, glänzenden Blättchen, die gewöhnlich warzenförmig verwachsen sind, löst sich in etwa 6,5 Th. kaltem Wasser und verwittert unbedeutend an der Luft. — Thianisoinsaures Barium, $2(C_{10}H_{13}BaSO_4) + 3H_2O$. Beim Erkalten der heissen, wässrigen Lösung krystallisirt es in prächtigen, sternförmigen Gruppen und schiesst aus der Lösung in heisser Salzsäure unverändert an. — Die concentrirte Lösung des Natriumsalzes giebt mit basisch essigsaurem Blei sogleich einen Niederschlag, nach dem Vermischen mit Bleizucker, schwefelsaurem Kupfer und salpetersaurem Silber krystallisiren nach längerem Stehen das Blei-, Kupfer- und Silbersalz heraus.

§. 493. Veratrumsäure, $C_9H_{10}O_4$. — Sie steht vielleicht zu der mit der Anissäure homologen aber noch nicht benannten Säure, $C_9H_{10}O_3$ (§. 489), in demselben Verhältniss, wie die Salicylsäure zur Carbobrenzcatechinsäure (§. 466). Das Verhalten bei der Destillation scheint für diese Ansicht einen Beleg zu liefern:

$$C_9H_{10}O_3 = CO_2 + C_8H_{10}O.$$

Homolog der Anissäure. — Phenetol.

$$C_9H_{10}O_4 = CO_2 + C_8H_{10}O_2$$

Veratrumsäure. — Veratrol.

Die Ueberführung der Jodanissäure in Veratrumsäure würde hierfür den Beweis liefern.

Die Veratrumsäure wurde 1839 von E. Merck (Ann. 29, 188) im Sabadillsamen entdeckt, von Schrötter (ibid.) analysirt und später von W. Merck (Ann. 108, 58) wieder untersucht. — Der Samen wird mit Weingeist und etwas Schwefelsäure ausgezogen, der Auszug mit Kalk vermischt und vom Filtrat der Weingeist abdestillirt; die über dem ausgeschiedenen Veratrin stehende Flüssigkeit wird mit Salzsäure übersättigt und die nach einigen Stunden angeschossene Veratrinsäure aus Weingeist umkrystallisirt (240 Kilogr. Samen liefern etwa 40 Gr. Säure). — Farblose Säulen, nicht löslich in Aether, schwer löslich in kaltem Wasser, leichter löslich in

kochendem Wasser und in Weingeist; bei vorsichtigem Erhitzen schmelzen sie zuerst und liefern dann ein krystallinisches Sublimat, ohne dass sich Kohle abscheidet. — Die Verbindungen der Veratrumsäure mit Alkalien sind leicht löslich in Wasser und Alkohol und krystallisiren; Blei- und Silberlösung bringen in den Lösungen der veratrumsauren Alkalien weisse Niederschläge hervor; der Silberniederschlag ist $C_9H_9AgO_4$ zusammengesetzt. — Veratrumsäure-Aethyläther, $C_9H_9(C_2H_5)O_4$ (Will, Ann. 37, 198). Er bildet sich bei Behandlung der weingeistigen Lösung der Veratrumsäure mit Salzsäuregas und ist eine strahlig krystallinische, zerreibliche Masse, die aus Weingeist in glänzenden, sternförmig gruppirten Nadeln anschiesst, fast geruchlos ist, sich kaum in Wasser löst und bei 42° unter Wasser schmilzt. Das spec. Gew. bei 18° ist 1,141.

Starke Salpetersäure löst die Veratrumsäure unter Wärmeentwickelung und Wasser fällt gelbe Nitroveratrumsäure, $C_9H_9(NO_2)O_4$, die aus Weingeist in kleinen, gelben Krystallblättchen anschiesst, sich wenig in Wasser, leicht in Weingeist löst und sich über 100° zersetzt. Beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure bildet sich Binitroveratrumsäure, die aus weingeistiger Lösung in schwach gelb gefärbten Nadeln anschiesst. — Chlor und Brom erzeugen aus der Veratrumsäure unter heftiger Einwirkung harzige Substitutionsproducte; Phosphorchlorid wirkt nicht auf die Säure ein.

Bei gelindem Erwärmen mit dem dreifachen Gewichte Baryt entsteht unter heftiger Reaction Veratrol, $C_8H_{10}O_2$, und kohlensaures Barium. Das Veratrol ist ein angenehm riechendes, farbloses Oel, das bei + 15° krystallinisch erstarrt, zwischen 202° bis 205° siedet, bei 15° das spec. Gew. 1,086 besitzt und von Alkalien und schwachen Säuren nicht verändert wird. Salpetersäure verwandelt es zuerst in Nitroveratrol, das aus weingeistiger Lösung in gelben Blättchen anschiesst, dann in Binitroveratrol, $C_8H_8(NO_2)_2O_2$, das in langen, gelben Nadeln krystallisirt, über 100° schmilzt und sich unter Zersetzung verflüchtigt. Brom bildet das Bibromveratrol, $C_8H_8Br_2O_2$, weisse Prismen, die nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich sind, bei 92° schmelzen und sich in höherer Temperatur ohne Zersetzung verflüchtigen. Bei längerer Einwirkung des Broms entstehen höhere, nicht mehr krystallisirende Substitutionsproducte. — Chlor wirkt wie Brom. — Phosphorchlorid, Salzsäure, salpetersaures Silber und saures schwefligsaures Natrium lassen das Veratrol unverändert, Kalium verwandelt es ohne Wasserstoffentwickelung in eine gallertartige Masse.

Zimmtgruppe.

§. 494. Die Zimmtsäure steht zur Benzoesäure in dem Verhältniss, wie die Oelsäure zur Palmitinsäure (§. 215): Oelsäure zerlegt sich beim Schmelzen mit Kalihydrat in Palmitinsäure und Essigsäure, Zimmtsäure zerlegt sich nach derselben Gleichung in Benzoesäure und Essigsäure:

$$\underset{\text{Zimmtsäure.}}{C_9H_8O_2} + 2H_2O = \underset{\text{Benzoesäure.}}{C_7H_6O_2} + \underset{\text{Essigsäure.}}{C_2H_4O_2} + 2H.$$

Noch zwei Reactionen geben Aufschluss über die Natur der Zimmtsäure:

Zimmtsäure bildet sich beim Erhitzen des Bittermandelöls mit Acetylchlorür:

$$C_7H_6O + C_2H_3O,Cl = C_9H_8O_2 + HCl;$$

Bittermandelöl. — Acetylchlorür. — Zimmtsäure.

Zimmtsäure entsteht beim Erhitzen des benzoesauren Bariums mit Chloraceten (S. 279):

$$C_7H_5BaO_2 + C_2H_3Cl = C_9H_8O_2 + BaCl.$$

Benzoesaures Barium. — Chloraceten.

Das Radical der Zimmtsäure besteht aus den Radicalen Benzoyl + Acetyl — HO:

$$C_7H_5O + C_2H_3O - HO = C_9H_7O.$$

Benzoyl. — Acetyl. — Cinnamyl.

Das Auftreten von Benzoyl- und Acetylverbindungen bei sehr vielen Metamorphosen der Zimmtsäure findet hierin seine Erklärung.

Die in nächster Beziehung zur Zimmtsäure stehenden Verbindungen sind bekannt:

$$C_9H_{10}O - C_9H_8O - C_9H_8O_2;$$

Zimmtalkohol. — Zimmtaldehyd. — Zimmtsäure.

ferner der bei Destillation der Zimmtsäure mit Basen entstehende Kohlenwasserstoff:

$$C_9H_8O_2 = CO_2 + C_8H_8.$$

Zimmtsäure. — Cinnamol.

Die charakteristischen Eigenschaften dieser Körper gleichen denen des Benzylalkohols, des Benzaldehyds, der Benzoesäure und des Benzols.

§. 495. Styrol, Cinnamol, C_8H_8. — Es wurde zuerst von Bonastre (1831) und Simon (Ann. 31, 265) bei der Destillation des flüssigen Storax mit Wasser oder Sodalösung, dann von Mulder (Journ. f. prakt. Chem. 15, 307) beim Durchleiten des Zimmt- oder Cassiaöls durch ein rothglühendes Rohr, von Gerhardt und Cahours (Ann. 38, 96) bei der Destillation der Zimmtsäure mit Aetzbaryt und von Hempel (Ann. 59, 316) bei Destillation des zimmtsauren Kupfers und beim Durchleiten des Zimmtsäuredampfes durch eine zum schwachen Rothglühen erhitzte Glasröhre gewonnen; von Scharling (Ann. 97, 184) wurde bei der Destillation des Perubalsams mit Bimstein und von Glénard und Boudault (Journ. f. prakt. Chem. 33, 459) bei Destillation des Drachenblutes Styrol erhalten, welches letztere sie nur in Form von Metastyrol kennen lernten und Draconyl nannten; erst von Blyth und Hofmann (Ann. 53, 325) wurde es für Styrol erkannt. Die letztgenannten Chemiker haben vorzüglich das Styrol und Metastyrol unter-

sucht. — Die charakteristische Eigenschaft des bei Destillation des flüssigen Storax mit Sodalösung übergehenden Styrols, sich beim Erhitzen auf 200° in festes Metastyrol zu verwandeln, wurde nicht bei dem aus Zimmtsäure mit Baryt dargestellten Styrol (Cinnamol) von Gerhardt und Cahours und von Blyth und Hofmann, dagegen bei dem aus zimmtsaurem Kupfer dargestellten Styrol von Hempel beobachtet. (Zimmtsäure mit Kalk destillirt giebt kein Styrol, sondern ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen, worunter Benzol; Mitscherlich; Blyth und Hofmann.)

Der Dampf des Camphers über rothglühendes Eisen geleitet, liefert einen Kohlenwasserstoff, der Styrol zu sein scheint (d'Arcet, Journ. f. prakt. Chem. 13, 428).

Flüssiger Storax wird mit verdünnter Sodalösung destillirt, das auf dem Destillat schwimmende Oel abgehoben, mit Chlorcalcium entwässert und rectificirt, wobei aber ein grosser Theil in Metastyrol verwandelt wird. Die Ausbeute fällt bei verschiedenen Sorten Storax sehr verschieden (zwischen 0,3 und 2 Proc.) aus. — 1 Th. Zimmtsäure wird mit 4 Th. Aetzbaryt bei gelinder Wärme destillirt.

Das Styrol ist ein wasserhelles, dünnflüssiges, stark lichtbrechendes Liquidum, das dem Benzol ähnlich riecht und brennend schmeckt, das spec. Gew. 0,924 besitzt, bei — 20° nicht fest wird und bei 145°,75 siedet; bei dieser Operation steigt, wenn etwa zwei Drittel übergegangen sind, plötzlich die Temperatur und der Rückstand wird fest (Metastyrol, vergl. oben Cinnamol). Ein mit Styrol getränkter Docht brennt mit glänzender, stark russender Flamme. Das Styrol löst sich kaum in Wasser, leicht in Aether, absolutem Alkohol, den flüchtigen Oelen und Schwefelkohlenstoff und löst selbst in der Wärme Schwefel und Phosphor reichlich. — Während nach Blyth und Hofmann das Styrol (aus Storax) kein (trocknes) Sauerstoffgas absorbirt, nimmt nach Scharling das Styrol (aus Storax) in 5 Monaten aus der Luft 17,2 Proc. auf und bildet Metastyrol und eine Säure, deren durch Fällung dargestelltes Silbersalz $C_6 H_5 Ag O_2$ zusammengesetzt ist; das durch trockne Destillation des Perubalsams gewonnene Styrol (Cinnamol nach Scharling) nimmt dagegen nur 4 Proc. an Gewicht zu, bildet kein Metastyrol und eine Säure, die nicht Benzoesäure zu sein scheint. Chromsäure oder chromsaures Kalium und Schwefelsäure oxydiren in höherer Temperatur das Styrol zu Benzoesäure. — Kalt gehaltenes Styrol absorbirt Chlorgas und bildet damit zuerst Styrolchlorür, $C_8 H_8 Cl_2$; bei längerem Durchleiten des Chlors oder wenn zugleich das Sonnenlicht einwirkt, wird Salzsäure entwickelt und es ensteht ein zähflüssiges Substitutionsproduct des Styrols. Brom veranlasst beim langsamen Vermischen mit Styrol die Bildung von Styrolbromür, bei raschem Zusatz des Broms findet starke Erwärmung Statt und unter Bromwasserstoffentwickelung entsteht gleichfalls Styrolbromür. — Von starker Salpetersäure wird das Styrol in Nitrostyrol, (Bittermandelöl), Benzoesäure und Nitrobenzoesäure verwandelt. — Salpetrige Säure durch erhitztes Styrol geleitet erzeugt Nitrostyrol und eine nicht näher untersuchte in Wasser, Weingeist und Aether fast unlösliche krystallinische Substanz.

Rauchende Schwefelsäure verharzt das Styrol zum Theil und bildet damit zugleich eine der Sulfobenzolsäure wahrscheinlich entsprechende Säure.

Styrolchlorür, $\text{Є}_8H_8Cl_2$ (Blyth und Hofmann, l. c.). — Diese Verbindung wird durch Einleiten von Chlor in kalt gehaltenes Styrol, so lange noch keine Chlorwasserstoffsäure auftritt, dargestellt, ist aber schwierig rein zu erhalten, weil sehr leicht die Einwirkung weiter geht und Wasserstoff durch Chlor substituirt wird. — Das Styrolchlorür ist eine Flüssigkeit, die im Geruch und Geschmack dem Styrolbromür gleicht und sich beim Erhitzen für sich oder mit Aetzkalk in Chlorwasserstoff und ein Oel, wahrscheinlich Є_8H_7Cl, zerlegt. — Beim Erwärmen des Styrolchlorürs mit weingeistigem Kali entsteht ein schweres, angenehm riechendes, die Augen stark zu Thränen reizendes Oel, das mit Wasserdämpfen farblos überdestillirt werden kann, bei der Destillation für sich aber unter Salzsäureentwickelung zersetzt wird; es ist kein Chlorstyrol, Є_8H_7Cl. Lässt man dieses Oel mit Wasser übergossen an der Luft stehen, so bilden sich Salzsäure und Benzoesäure (Kubel, Ann. 102, 238).

Styrolbromür, $\text{Є}_8H_8Br_2$ (Gerhardt und Cahours, l. c. E. Kopp, Journ. f. prakt. Chem. 37, 284. Blyth und Hofmann, l. c.). — Brom wird langsam in geringem Ueberschuss zu Styrol gefügt, die krystallinische Masse mit wenig kaltem Weingeist gewaschen und aus einer Mischung von Alkohol und Aether umkrystallisirt. — Farblose Blätter oder Nadeln, von eigenthümlich gewürzhaftem, die Augen stark zu Thränen reizendem Geruch, die bei 67° schmelzen und oft weit unter dieser Temperatur erst wieder erstarren, auch in kochendem Wasser schmelzen, über 230° fast unzersetzt destilliren und sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether lösen. — Mit weingeistigem Kali bildet es Bromkalium und ein anderes bromhaltiges Product; bei Behandlung mit Salpetersäure verliert es alles Brom und giebt eine krystallisirende Substanz, wahrscheinlich Nitrobenzoesäure.

Nitrostyrol, $\text{Є}_8H_7(N\Theta_2)$ (Simon. Blyth und Hofmann, l. c.). — Styrol wird mit gewöhnlicher Salpetersäure so lange destillirt, wobei das Destillat fünf- bis sechsmal in die Retorte zurückgegossen wird, bis es braun geworden und zu Boden gesunken ist; nach dem Waschen mit Wasser zur Entfernung der Salpetersäure geht bei der Destillation mit Wasser das Nitrostyrol über. — Oder Styrol wird in rauchende Salpetersäure getropft und das mit Wasser gefällte und gewaschene Product mit Wasserdämpfen destillirt. — Das mit den Wasserdämpfen überdestillirte Nitrostyrol erstarrt nach einiger Zeit krystallinisch und krystallisirt aus der Lösung in siedendem Alkohol beim Erkalten in grossen prachtvollen Prismen; es besitzt einen scharfen, zu Thränen reizenden Zimmtgeruch, verursacht auf der Haut Blasen und giebt bei der Destillation mit weingeistigem Kali Tropfen eines rothgelben Oels, welches kein Nitrostyrol mehr ist. — Durch Behandlung mit Schwefelammonium ist noch keine Basis aus dem Nitrostyrol dargestellt.

Metastyrol, Є_8H_8 oder $\text{Є}_{16}H_{16}$. — Von Glénard und Boudault (Journ. f. prakt. Chem. 33, 459), vorzüglich von Blyth und Hofmann (Ann. 53, 325) und auch von Simon (Ann. 31, 265) und Hempel (Ann. 59, 316) untersucht.

Bei der Destillation des Styrols verwandelt sich ein Theil in Metastyrol. Durch Erhitzen im zugeschmolzenen Glasrohr auf 200° wird das Styrol in einer halben Stunde seiner ganzen Masse nach in Metastyrol verwandelt, bei 100° erfolgt diese Umwandlung erst in mehreren Tagen und bei gewöhnlicher Temperatur im Sonnenlichte in mehreren Wochen. — Das Metastyrol ist wasserhell, bricht das Licht sehr stark, ist bei gewöhnlicher Temperatur fest und mit dem Messer zu schneiden, wird in der Wärme weich und fadenziehend und destillirt bei starkem Erhitzen in einer kleinen Retorte als Styrol über. Es besitzt weder Geruch noch Geschmack, löst sich nicht in Wasser und Weingeist, quillt in Aether bis zu seinem 6- bis 8fachen Volum auf und löst sich nur in geringer Menge in demselben; auch Terpentinöl löst Spuren. — Concentrirte Schwefelsäure ist in der Kälte ohne Einwirkung, in der Wärme entwickelt sich schweflige Säure, Chlor und Brom wirken langsam ein und schmelzendes Kalihydrat verwandelt es in Styrol. Gewöhnliche Salpetersäure zeigt selbst beim Sieden kaum Einwirkung, rauchende Salpetersäure löst dagegen das Metastyrol in der Siedhitze und verwandelt es in Nitrometastyrol.

Nitrometastyrol (?) (Blyth und Hofmann, Ann. 53, 316). — Die Analysen des Nitrometastyrols führen zur Formel $C_{14}H_{12}(NO_2)_2$, wonach diese Verbindung aus $C_{16}H_{16}$ durch Oxydation eines Theils des Kohlenstoffs und Wasserstoffs entstanden wäre, während das Nitrosubstitut des Metastyrols $C_8H_7(NO_2)$ oder $C_{16}H_{14}(NO_2)_2$ zusammengesetzt sein müsste. — Man löst Metastyrol in einer Menge siedender rauchender Salpetersäure, welche gerade hinreicht, um es beim Erkalten gelöst zu erhalten, fällt mit Wasser und wäscht den käsigen Niederschlag erst mit Wasser, darauf mit Weingeist aus. — Das getrocknete Nitrometastyrol ist ein gelbliches, amorphes Pulver, das sich nicht in Wasser, Weingeist und Aether, dagegen in rauchender Salpetersäure und in Schwefelsäure löst. Bei gelindem Erhitzen verbrennt es mit schwacher Verpuffung unter Verbreitung des Geruchs nach Bittermandelöl. Mit Kalk destillirt scheidet sich viel Kohle ab und es entwickelt sich Ammoniak und ein Anilin enthaltendes Oel.

§. 496. Zimmtalkohol, Styrylalkohol (Styron), $\left.\begin{matrix}C_9H_9\\H\end{matrix}\right\}O$.

— Er wird aus dem Styracin (Zimmtsäure-Styryläther) gewonnen und tritt auch in geringer Menge bei der Destillation des Zimmtaldehyds mit weingeistigem Kali auf. Der Zimmtalkohol wurde 1839 von Simon (Ann. 31, 274) entdeckt, von Toel (Ann. 70, 3), Strecker, der ihn zuerst als Zimmtalkohol erkannte (Ann. 70, 10; 93, 370), Wolff (Ann. 75, 299) und Ramdohr (Jahresber. 1858, 446) untersucht.

Styracin wird in einem kupfernen Gefäss mit concentrirter Kalilauge destillirt, wobei im Rückstande zimmtsaures Kalium bleibt und mit den Wasserdämpfen Zimmtalkohol übergeht. Oder man löst Styracin in kochendem weingeistigem Kali, filtrirt von ausgeschiedenem zimmtsaurem Kalium, fällt aus dem Filtrat mit Wasser Zimmtalkohol und noch unzersetztes Styracin, die man durch Destillation trennt:

$$\underset{\text{Styracin.}}{\left.\begin{matrix}C_9H_7O\\C_9H_9\end{matrix}\right\}O} + H_2O = \underset{\text{Zimmtsäure.}}{C_9H_8O_2} + \underset{\text{Zimmtalkohol.}}{C_9H_{10}O}$$

Der Zimmtalkohol giebt bei der Destillation mit Wasser ein milchiges Destillat, aus dem er sich beim Stehen in der Kälte in langen, seideglänzenden Nadeln absetzt, die bei 33° schmelzen, beim Erkalten krystallinisch erstarren und bei 250° unzersetzt destilliren; er riecht sehr angenehm nach Hyacinthen. Er löst sich leicht in Weingeist, Aether, den flüchtigen und fetten Oelen und ziemlich in Wasser.

In Berührung mit Platinschwarz und atmosphärischer Luft oxydirt er sich in einigen Tagen zu Zimmtaldehyd; Salpetersäure greift ihn schwierig an, bei der Destillation geht Bittermandelöl über und im Rückstand bleibt Benzoesäure; beim Erhitzen mit Braunstein oder chromsaurem Kalium und Schwefelsäure oder Bleisuperoxyd und Kali entwickelt sich Bittermandelöl und im Rückstande bleibt Zimmtsäure. Mit Kalihydrat geschmolzen destillirt der Zimmtalkohol grösstentheils unzersetzt über. Rauchende Schwefelsäure färbt ihn purpurfarben und scheint Styrylschwefelsäure zu bilden, deren Bariumsalz löslich ist. — Die Lösung des Zimmtalkohols in Steinöl giebt mit gepulvertem Kalihydrat und Schwefelkohlenstoff ein dem xanthogensauren Kalium (§. 170) ähnliches Salz, das sich aus wenig Wasser umkrystallisiren lässt, von vielem Wasser zersetzt wird (Scharling, Ann. 97, 91).

Styryläther entsteht bei mehrstündigem Erhitzen des Zimmtalkohols mit wasserfreier Borsäure auf 100° und bleibt nach Entfernung der Borsäure mit Sodalösung als hellgelbes, dickes, zimmtähnlich riechendes Oel, das schwerer als Wasser ist und sich bei der Destillation theilweise zersetzt.

Aethyl-Styryläther bildet sich aus Natriumalkoholat und Styrylchlorür und ist eine in sehr hoher Temperatur destillirbare Flüssigkeit.

Schwefelstyryl wird beim Mischen weingeistiger Lösungen von Zimmtalkohol und Schwefelkalium als gelbliches, übelriechendes, nicht destillirbares Oel gewonnen.

Styrylchlorür, $\left.\begin{matrix}\text{Є}_9\text{H}_9 \\ \text{Cl}\end{matrix}\right\}$. — Trocknes Salzsäuregas wird auf krystallisirten Zimmtalkohol geleitet, der sich dabei verflüssigt; nach dem Erwärmen auf 100° wird mit Sodalösung und Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. — Hell weingelbes Oel, zugleich nach Zimmtöl und Anisöl riechend, bei — 19° nicht erstarrend und sich bei der Destillation — auch im Vacuum — zersetzend.

Styryljodür, $\left.\begin{matrix}\text{Є}_9\text{H}_9 \\ \text{J}\end{matrix}\right\}$. — Es bildet sich bei Einwirkung des Jodphosphors auf Zimmtalkohol und wird wie das Chlorür gereinigt. — Es ist schwerer als Wasser, riecht aromatisch und ist weder für sich, noch mit Wasserdämpfen destillirbar.

Styrylcyanür, $\left.\begin{matrix}\text{Є}_9\text{H}_9 \\ \text{Cy}\end{matrix}\right\}$. — Styryljodür wird mit Cyankalium und Weingeist auf 100° in zugeschmolzenen Röhren erhitzt, dann Wasser und Kochsalz zum Inhalt gefügt, wodurch Styrylcyanür ausgeschieden wird (aus Styryl-

chlorür und Cyankalium konnte es nicht erhalten werden). — Gelbliches Oel, leicht in Aether, schwer in Weingeist, nicht in Wasser löslich. Bei Behandlung mit Kali verharzt das Styrylcyanür unter Bildung von Ammoniak; eine der Zimmtsäure homologe Säure, $C_{10}H_{10}O_2$ — wie aus dem Benzylcyanür die Toluylsäure (§. 432) —, bildet sich nicht.

Styrylamin, $\left.\begin{matrix}C_9H_9\\H\\H\end{matrix}\right\}N$. — Chlorstyryl wird mit einer Lösung von Ammoniak in absolutem Weingeist längere Zeit auf 100° in zugeschmolzenen Röhren erhitzt und das sich abscheidende salzsaure Styrylamin in wässriger Lösung mit Kali zersetzt. — Aus Aether krystallisirt das Styrylamin in kleinen farblosen Krystallen, die sehr bitter schmecken, leicht zu einem Oel schmelzen und sich schon bei 100° in alkalisch reagirenden Dämpfen verflüchtigen. — Salzsaures Styrylamin, $C_8H_{11}N, HCl$, bildet Krystalle, deren Lösung mit Platinchlorid einen eigelben Niederschlag giebt.

§. 497. Zimmtsäure, $\left.\begin{matrix}C_9H_7O\\H\end{matrix}\right\}O$. — Sie wurde schon früher (zuerst 1780) in dem über Zimmt destillirten Wasser und in den Absonderungen des Zimmtöls beobachtet, jedoch immer mit der Benzoesäure verwechselt, bis 1834 Dumas und Peligot (Ann. 14, 86) sie für eine eigenthümliche Säure erkannten. — Sie kommt im flüssigen Storax, im Tolu- und Perubalsam und in einigen Sorten Benzoeharz zugleich mit Benzoesäure vor, bildet sich durch Oxydation aus dem Zimmtaldehyd (Hauptbestandtheil des Zimmt- und Cassiaöls) und dem Zimmtalkohol (Styron), beim Kochen des Styracins (Zimmtsäure-Zimmtäther) mit concentrirter Kalilauge, beim Erhitzen des Bittermandelöls mit Chloracetyl (Bertagnini, Ann. 100, 125) und des Chloracetens (S. 279) mit benzoesaurem Barium (Harnitz-Harnitzky, Ann. 111, 194).

Gleiche Molecüle Bittermandelöl und Acetylchlorür erhitzt man in dickwandigen Glasröhren etwa 24 Stunden auf 120° bis 130°, öffnet nach dem Erkalten vorsichtig, wobei Chlorwasserstoff in Menge austritt, und zieht die zähe Masse mit verdünntem Ammoniak oder kochendem Wasser aus; diese Auszüge setzen beim Ansäuern mit Salzsäure oder beim Erkalten Krystalle von Zimmtsäure ab (Bertagnini, l. c.). — Benzoesaures Barium und Chloraceten werden in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erhitzt; die resultirende harte Masse tritt an Aether Zimmtsäure ab (Harnitz-Harnitzky, l. c.) — Flüssiger Storax wird mit der Hälfte Soda und Wasser destillirt, wobei Styrol übergeht, die rückständige wässrige Lösung vom Harz colirt, mit soviel verdünnter Schwefelsäure versetzt, dass das gelöste Harz mit wenig Zimmtsäure herausfällt, und das Filtrat mit überschüssiger Schwefelsäure vermischt. Den Niederschlag löst man nochmals in Sodalösung, fällt wieder mit wenig Schwefelsäure etwas Harz heraus, zuletzt mit überschüssiger Schwefelsäure aus dem Filtrat die Zimmtsäure und löst diese nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser und Trocknen in Weingeist, woraus sie bei freiwilligem Verdunsten in grossen Krystallen anschiesst (Simon, Ann. 31, 265). Statt mit Sodalösung kann der Storax auch mit Kalilauge ausgekocht und zur Reinigung die Zimmtsäure aus heissem Wasser umkrystallisirt oder nach dem Trocknen der Destillation unterworfen werden. — Ganz ähnliche Verfahren dienen zur Gewinnung der Zimmtsäure aus Perubalsam und Tolubalsam.

Die Zimmtsäure krystallisirt aus Weingeist in farblosen, durchsichtigen Säulen, schmilzt (die Angaben des Schmelzpunktes liegen zwi-

schen 120° bis 137°) und sublimirt bei gelindem Erhitzen und lässt sich in höherer Temperatur (die Angaben des Siedepunktes liegen zwischen 290° bis 304°) fast unzersetzt destilliren; in Aether, Weingeist und kochendem Wasser ist sie leicht, in kaltem Wasser schwer löslich.

Beim Zusammenbringen mit Brom bildet die Zimmtsäure Bromzimmtsäure, beim Schmelzen mit Jod Jodzimmtsäure (Herzog, Journ. f. prakt. Chem. 29, 51). Bei Einwirkung des Chlors auf die trockne Zimmtsäure oder auf ihre wässrige oder alkalische Lösung, oder bei Behandlung der Zimmtsäure mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure, oder bei der Destillation mit Wasser und Chlorkalk entstehen Chlorzimmtsäure, Chlorbenzoesäure (ein Product der tiefer eingreifenden Zersetzung genannter Stoffe) und ein eigenthümliches, gewürzhaft riechendes, chlorhaltiges Oel (siehe unten). Concentrirte Salpetersäure verwandelt die Zimmtsäure unter 60° in Nitrozimmtsäure, über 60° in Nitrobenzoesäure. Verdünnte Salpetersäure entwickelt zuerst Bittermandelöl, das auch beim Kochen der Zimmtsäure mit Bleisuperoxyd und Wasser, oder mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure erhalten wird (durch diese Reactionen unterscheidet man die Zimmtsäure sogleich von der Benzoesäure). Concentrirte Schwefelsäure und Schwefelsäureanhydrid bilden mit der Zimmtsäure Sulfozimmtsäure. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entstehen unter Wasserstoffentwickelung essigsaures und benzoesaures Salz, bei trockner Destillation mit Kalk werden Kohlensäure, Cinnamol, Benzol und andere Producte erhalten. Ein Gemenge von zimmtsaurem und ameisensaurem Calcium liefert bei der trocknen Destillation Zimmtaldehyd.

Die Salze der Zimmtsäure gleichen denen der Benzoesäure, sie fällen aber die Eisenoxydlösungen gelb, nicht röthlich und geben beim Vermischen mit Manganoxydullösungen, so dass das Zimmtsäuresalz vorwaltet, einen weissen, bald gelb und krystallinisch werdenden Niederschlag, was bei den Benzoesäuresalzen nicht der Fall ist. Die Salze sind vorzüglich von Herzog (l. c.) untersucht.

Zimmtsaures Ammonium, $C_9H_7(NH_4)O_2$, scheidet sich aus einer Lösung der Zimmtsäure in erwärmtem Ammoniak in luftbeständigen Krystallen ab, die beim Erhitzen unter Wasserentwickelung schmelzen, sich schwer in kaltem, leicht in kochendem Wasser lösen und beim Abdampfen der Lösung Ammoniak verlieren. — Zimmtsaures Barium, $C_9H_7BaO_2 + H_2O$. Weisser Niederschlag, den Chlorbarium in der Lösung des zimmtsauren Ammoniums hervorbringt; er löst sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, daraus krystallisirend. — Zimmtsaures Calcium, $C_9H_7CaO_2 + H_2O$. Wie das Bariumsalz. — Zimmtsaures Blei, $C_9H_7PbO_2$. Weisser, krystallinischer, sehr wenig löslicher Niederschlag. — Zimmtsaures Kupfer. Bläulichweisser Niederschlag, der bei 150° Kohlensäure und Kohlenoxyd entwickelt, dann reines Cinnamol und von 180° an auch Zimmtsäure liefert. — Zimmtsaures Silber, $C_9H_7AgO_2$. Weisser, am Lichte langsam violett werdender Niederschlag.

Zimmtsäure-Methyläther, $\left.\begin{matrix}C_9H_7O\\CH_3\end{matrix}\right\}O$. — Durch Sättigung der Lösung der Zimmtsäure in absolutem Weingeist mit Salzsäuregas und Destillation über Bleioxyd dargestellt, ist er ein angenehm gewürzhaft riechendes Oel von 1,106 spec. Gew. (bei ?), das bei 241° siedet (E. Kopp, Journ. f. prakt. Chem. 37, 280).

Zimmtsäure-Aethyläther, $\left.\begin{matrix} C_9H_7O \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\}O$. Wie der Methyläther darzustellen. — Leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, von 1,0656 spec. Gew. bei 0°; sie siedet bei 266°,6 (Herzog; Marchand, Journ. f. prakt. Chem. 16, 429. E. Kopp l. c.).

Zimmtsäure-Benzyläther, $\left.\begin{matrix} C_9H_7O \\ C_7H_7 \end{matrix}\right\}O$. — Die im Perubalsam und Tolubalsam vorkommende und Cinnameïn genannte Verbindung ist nach Kraut (Ann. 107, 208) Zimmtsäure-Benzyläther. Untersucht wurde sie von Plantamour (Ann. 27, 329; 30, 341), Frémy (Ann. 30, 328) und Scharling (Ann. 74, 230; 97, 168). — Perubalsam wird mit Sodalösung ausgekocht und das Unlösliche mit Wasser ausgewaschen (um zimmtsaures Natrium zu entfernen), worauf sich der Rückstand in ein Harz und ein Oel scheidet; letzteres wird im Oelbade auf 170° erwärmt, mit Wasserdampf destillirt und der übergehende, etwas milchige Zimmtsäure-Benzyläther mit Chlorcalcium entwässert (Scharling). — Oder Perubalsam wird mit überschüssiger Kalilauge geschüttelt, Wasser zugesetzt, erwärmt, das sich abscheidende Oel mit Wasser gewaschen, in Weingeist gelöst und die weingeistige Lösung verdunstet, welches so oft wiederholt wird, als sich beim Abdampfen der Lösung noch Harz abscheidet (Plantamour).

Der Zimmtsäure-Benzyläther ist ein farbloses, stark lichtbrechendes, schwach und angenehm riechendes Oel, das bei — 15° nicht fest wird, bei 305° (Plantamour; 340° bis 350° Deville) siedet und bei 14° das spec. Gew. 1,098 besitzt; er löst sich in Weingeist und Aether, kaum in Wasser. — Von weingeistigem Kali wird er in Zimmtsäure und Benzylalkohol zerlegt; mit Ammoniak entsteht eine krystallisirbare Verbindung; concentrirte Schwefelsäure verharzt ihn sogleich; Salpetersäure erzeugt ein gelbes Harz und Bittermandelöl; Chlor wird namentlich in der Wärme absorbirt und bei der Destillation gehen Chlorbenzoyl und ein Oel über.

Zimmtsäure-Styryläther, Styracin, $\left.\begin{matrix} C_9H_7O \\ C_9H_9 \end{matrix}\right\}O$. — Er kommt im flüssigen Storax und im Perubalsam vor, wurde 1827 von Bonastre entdeckt und vorzüglich von Frémy (Ann. 30, 335), Simon, Toel, Strecker und Wolff (vergl. §. 496) untersucht. — Flüssiger Storax wird mit Wasser destillirt, wobei Styrol übergeht, der Rückstand mehreremal mit Sodalösung zur Entfernung der Zimmtsäure ausgekocht und das zurückbleibende Harz mit kaltem Weingeist macerirt; es bleibt fast reines Styracin, das man aus Aether und Weingeist oder käuflichem Benzol umkrystallisirt. — Man digerirt bei höchstens 30° flüssigen Storax mit 5 bis 6 Th. verdünnter Natronlauge, wäscht und trocknet den entfärbten Rückstand und reinigt ihn durch Umkrystallisiren aus ätherhaltigem Weingeist (Gössmann, Ann. 99, 376).

Farblose und geruchlose, zu Büscheln oder Kugeln vereinigte Nadeln, die bei 44° schmelzen, erst lange nach dem Erkalten wieder krystallinisch erstarren und im flüssigen Zustande bei 16°,5 das spec. Gew. 1,085 besitzen. Das Styracin ist nicht flüchtig und kriecht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt an den Wänden des Gefässes in die Höhe. Das Styracin löst sich nicht in Wasser, wenig in kaltem, leicht in kochendem Weingeist und in Aether.

Bei Behandlung mit oxydirenden Substanzen liefert es Bittermandelöl und Benzoesäure, wird beim Schmelzen mit Kalihydrat unter Wasserstoffentwickelung in zimmtsaures Kalium verwandelt und beim Kochen mit concentrirter Kalilauge oder weingeistigem Kali und Zimmtalkohol in Zimmtsäure zerlegt. — Trocknes Chlorgas, das man zuletzt bei 100° einwirken lässt, führt das Styracin in Chlorstyracin, $Є_{18}H_{12}Cl_4Θ_2$, über, welches nach wiederholtem Lösen in Weingeist und Abscheiden durch Verdunstung eine gelbe, zähe, klebrige Masse ist; lässt man es längere Zeit mit weingeistigem Kali in Berührung, so zersetzt es sich in Chlorkalium, chlorzimmtsaures Kalium und ein chlorhaltiges Oel, das in Weingeist gelöst bleibt.

Chlorzimmtsäure, $Є_9H_7ClΘ_2$. — Sie wurde von E. Kopp (Ann. 64, 372) bei Behandlung der Lösung der Zimmtsäure in kalter concentrirter Natronlauge mit Chlorgas erhalten (bei Erhöhung der Temperatur entsteht Chlorbenzoesäure); von Toel (Ann. 70, 7) aus Chlorstyracin mit Kali abgeschieden.

Weingeistige Lösungen des Chlorstyracins und Kalihydrats werden vermischt, die nach einiger Zeit abgeschiedenen Krystalle von chlorzimmtsaurem Kalium und Chlorkalium mit Weingeist gewaschen, gepresst, in wenig heissem Wasser gelöst und durch Salzsäure gefällt; die abgeschiedene Chlorzimmtsäure reinigt man durch Umkrystallisiren. — Lange, glänzende, biegsame Nadeln, die bei 132° schmelzen, in höherer Temperatur sublimiren, in Alkohol, Aether und heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer löslich sind und beim Kochen mit zur Lösung unzureichendem Wasser schmelzen. — Chlorzimmtsaures Barium, $2(Є_9H_6BaClΘ_2) + H_2Θ$, wird aus dem Ammoniumsalz durch Chlorbarium gefällt; der Niederschlag in kochendem Wasser gelöst, krystallisirt daraus in glänzenden Blättern. — Chlorzimmtsaures Silber, $Є_9H_6AgClΘ$. Aus feinen Nadeln bestehender Niederschlag, der sich am Lichte färbt.

Bromzimmtsäure, $Є_9H_7BrΘ_2$, wurde von Herzog durch Behandeln des zimmtsauren Silbers mit Brom, Ausziehen des Salzes mit Aether, Verdunsten der ätherischen Lösung, Behandlung des zurückbleibenden rothen oder gelben Oels mit Kali und Versetzen der kalischen Lösung mit Salzsäure in kleinen weissen Krystallen erhalten. (Bei der Behandlung des gelben Oels mit Kali bleibt ein farbloses, durchdringend nach Dill riechendes Oel ungelöst.)

Jodzimmtsäure, $Є_9H_7JΘ_2$, bildet sich nach Herzog beim Zusammenschmelzen der Zimmtsäure mit Jod. Man kocht die dunkelbraune Masse bis zur Verflüchtigung des freien Jods mit Wasser, worauf beim Erkalten farblose Jodzimmtsäure herauskrystallisirt, die aus Weingeist in kleinen, sternförmigen Krystallen anschiesst und sich an der Luft etwas gelb färbt.

Nitrozimmtsäure, $Є_9H_7(NΘ_2)Θ_2$. — Von Mitscherlich 1841 (Journ. f. prakt. Chem. 22, 192) entdeckt. — In 8 Th. durch Kochen von Untersalpetersäure befreiter und wieder abgekühlter concentrirter Salpetersäure trägt man 1 Th. feingepulverter Zimmtsäure mit der Vorsicht, dass die Temperatur bei der Reaction nicht über 60° steigt, wäscht die abgeschiedenen Krystalle mit kaltem Wasser und lässt sie aus einer Lösung in heissem Weingeist krystallisiren. — Kleine, schwach gelbliche Krystalle, bei etwa 270° schmelzend und wieder krystallinisch erstarrend, etwas über 270° unter Zersetzung kochend.

Die Nitrozimmtsäure löst sich kaum in kaltem, wenig in kochendem Wasser und schmilzt darin nicht zu einem Oel; 327 Th. absolu-

ter Weingeist von 20° lösen 1 Th. der Säure. — Mit Schwefelammonium behandelt liefert sie Carbostyryl (Chiozza, Ann. 83, 117). Nach E. Kopp (Ann. 64, 373) entstehen aus Nitrozimmtsäure und weingeistigem Schwefelammonium unter Abscheidung von Schwefel ein rothes Harz und ein farbloses, krystallisirendes Alkaloid, dessen Salze ebenfalls krystallisiren. — Von den Salzen der Nitrozimmtsäure sind nur die mit alkalischer Basis leicht löslich.

Nitrozimmtsaures Silber, $Ȼ_9H_6Ag(NƟ_2)Ɵ_2$. — Pulveriger Niederschlag.

Nitrozimmtsäure-Aethyläther, $Ȼ_9H_6(Ȼ_2H_5)(NƟ_2)Ɵ_2$. — Er bildet sich beim Erwärmen von 1 Th. Nitrozimmtsäure mit 20 Th. absolutem Alkohol und wenig Schwefelsäure auf 80° (Mitscherlich, l. c.), oder bei Einwirkung concentrirter Salpetersäure auf Zimmtsäureäther (E. Kopp, Journ. f. prakt. Chem. 41, 327). — Säulen, die bei 136° schmelzen und bei ungefähr 300° unter Zersetzung kochen.

Sulfozimmtsäure, $\left.\begin{array}{r} S''Ɵ_2 \\ Ȼ_9H''_6Ɵ \\ H_2 \end{array}\right\} \begin{array}{l} Ɵ \\ Ɵ \end{array}$. — Sie wurde 1839 von Marchand beobachtet und 1843 von Herzog (Journ. f. prakt. Chem. 29, 51) genauer untersucht. — In 8 bis 12 Th. rauchender Schwefelsäure löst man 1 Th. Zimmtsäure, verdünnt mit Wasser, sättigt mit kohlensaurem Barium, fällt das Filtrat mit basisch essigsaurem Blei, zerlegt den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff und verdunstet die vom Schwefelblei getrennte Flüssigkeit bei 100° und im Vacuum. — Amorphe, blassgelbe Masse, aus weingeistiger Lösung in langen Säulen, die wahrscheinlich $3H_2Ɵ$ enthalten, anschiessend; sie ziehen an der Luft Wasser an, ohne zu zerfliessen, und verwittern im Vacuum oder über 25° an der Luft. Die entwässerte Säure schmilzt beim Erhitzen und verkohlt in höherer Temperatur. Beim Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure entwickeln sich rothe Dämpfe und bei 50° scheiden sich Krystalle aus, die beim Erkalten verschwinden, beim Erhitzen wieder zum Vorschein kommen. Der Geruch nach Bittermandelöl tritt nicht auf, auch lässt sich keine freie Schwefelsäure nachweisen. — Die Sulfozimmtsäure ist zweibasisch; ihre Lösung und die ihrer löslichen Salze giebt mit basisch essigsaurem Blei und salpetersaurem Quecksilber(oxydul) Niederschläge.

Sulfozimmtsaures Barium. Neutrales, $Ȼ_9H_6Ba_2SƟ_5 + H_2Ɵ$. Wenig krystallinische Krusten, die bei 100° das Krystallwasser verlieren. — Saures, $Ȼ_9H_7BaSƟ_5 + H_2Ɵ$. Feine Nadeln, beim Kochen des neutralen Salzes mit verdünnter Salpetersäure entstehend; das Wasser entweicht bei 100°. — Sulfozimmtsaures Silber, $Ȼ_9H_6Ag_2SƟ_5$. Das neutrale Bariumsalz wird mit schwefelsaurem Silber zersetzt und das Filtrat im Wasserbade, zuletzt im Vacuum verdunstet. Es bleibt eine in heissem Wasser, in Salpetersäure und Ammoniak leicht lösliche, spröde graue Kruste.

§. 498. Zimmtsäureanhydrid, $\left.\begin{array}{r} Ȼ_9H_7Ɵ \\ Ȼ_9H_7Ɵ \end{array}\right\} Ɵ$ (Gerhardt, Ann. 87, 76). Auf 6 Th. zimmtsaures Natrium wendet man 1 Th. Phosphoroxychlorid an, wäscht das Product mit Wasser und kohlensaurem Natrium und krystallisirt aus siedendem Alkohol. — Aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Pul-

ver, das bei 127° schmilzt, sich nicht in kaltem Wasser, kaum in kaltem Alkohol und wenig in kochendem Alkohol löst.

Nitrozimmtsäureanhydrid, $\left.\begin{array}{l}\text{Є}_9\mathrm{H}_6(\mathrm{N}\Theta_2)\Theta\\ \text{Є}_9\mathrm{H}_6(\mathrm{N}\Theta_2)\Theta\end{array}\right\}\Theta$ (Chiozza, Ann. 86, 260), ist schwierig frei von Nitrozimmtsäure zu erhalten und löst sich wenig in Aether. Ammoniak zerlegt es leicht in Nitrocinnamid und nitrozimmtsaures Ammonium.

Cinnamyl-Acetylanhydrid, $\left.\begin{array}{l}\text{Є}_9\mathrm{H}_7\Theta\\ \text{Є}_2\mathrm{H}_3\Theta\end{array}\right\}\Theta$ (Gerhardt, l. c.). — Acetylchlorür wirkt heftig auf zimmtsaures Natrium und beim Waschen des Productes mit Sodalösung bleibt eine teigige Masse, welcher Aether das mit Zimmtsäure gemengte Anhydrid entzieht. — Es gleicht dem Benzoyl-Acetylanhydrid und ist sehr leicht zersetzbar.

Cinnamyl-Benzoylanhydrid, $\left.\begin{array}{l}\text{Є}_9\mathrm{H}_7\Theta\\ \text{Є}_7\mathrm{H}_5\Theta\end{array}\right\}\Theta$ (Gerhardt, l. c.). — Auf 10 Th. zimmtsaures Natrium lässt man 7 Th. Chlorbenzoyl einwirken. — Dickes Oel von 1,184 spec. Gew. bei 23°, das bei der Destillation ein nach Cinnamen riechendes Liquidum und eine saure in Soda lösliche Substanz liefert; aus dem Oel setzen sich allmälig Krystalle von Benzoesäureanhydrid ab.

Cinnamylchlorür, $\left.\begin{array}{r}\text{Є}_9\mathrm{H}_7\Theta\\ \mathrm{Cl}\end{array}\right\}$. — Es entsteht bei der Destillation der Zimmtsäure mit Phosphorchlorid (Cahours, Ann. 70, 43) oder Erhitzen der Zimmtsäure mit Phosphorchlorür auf 60° bis 120° so lange sich Salzsäure entwickelt (Béchamp, Journ. f. prakt. Chem. 68, 489). — Bei 262° siedendes Oel von 1,207 spec. Gew. Mit Cyankalium oder Cyanquecksilber destillirt scheint Cinnamylcyanür zu entstehen, das aber nicht vollständig von Chlor zu befreien ist.

Cinnamid, $\left.\begin{array}{r}\text{Є}_9\mathrm{H}_7\Theta\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\mathrm{N}$, entsteht bei Einwirkung des trocknen Ammoniaks auf Cinnamylchlorür und krystallisirt aus heissem Weingeist in feinen Nadeln (Cahours) und setzt sich in grossen Krystallen ab, wenn Zimmtsäureäther längere Zeit mit wässrigem Ammoniak in Berührung gelassen wird (v. Uslar).

Nitrocinnamid, $\left.\begin{array}{r}\text{Є}_9\mathrm{H}_6(\mathrm{N}\Theta_2)\Theta\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\mathrm{N}$ (Chiozza, Ann. 86, 259). — Aus Nitrozimmtsäureäther oder Nitrozimmtsäureanhydrid und Ammoniak dargestellt bildet es weisse kurze Nadeln oder auch Körner und dünne Blättchen, bräunt sich bei 150°, schmilzt bei 155° bis 160°, kocht bei 260° unter Zersetzung, löst sich wenig in kaltem Weingeist, ziemlich in Aether.

Cinnanilid, Phenylcinnamid, $\left.\begin{array}{r}\text{Є}_6\mathrm{H}_5\\ \text{Є}_9\mathrm{H}_7\Theta\\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\mathrm{N}$ (Cahours, Ann.

70, 44). — Aus Cinnamylchlorür und Anilin dargestellt bildet es feine, in warmem Alkohol leicht lösliche und leicht schmelzbare Nadeln.

§. 499. Carbostyril, $\left.\begin{matrix}\Theta_9 \overset{''}{H}_6 \Theta \\ H\end{matrix}\right\} N$ (Chiozza, Ann. 83, 117). — Nach §. 385 entstehen aus den Nitrosäuren bei Einwirkung reducirender Substanzen Alanine, indem 6 H ein- und $2 H_2 \Theta$ austreten; bei der Nitrozimmtsäure treten aber $3 H_2 \Theta$ aus und statt $\left.\begin{matrix}H \\ H \\ \Theta_9 \overset{''}{H}_6 \Theta\end{matrix}\right\} N, \left.\begin{matrix} \\ H\end{matrix}\right\} \Theta$

wie man erwarten sollte, wird $\left.\begin{matrix}\Theta_9 \overset{''}{H}_6 \Theta \\ H\end{matrix}\right\} N$ gebildet.

Nitrozimmtsäure wird in überschüssigem Schwefelammonium gelöst, einige Minuten zum Sieden erhitzt, mit Salzsäure in geringem Ueberschuss vermischt und das Filtrat in gelinder Wärme verdunstet. Es setzen sich kleine braune Krystalle ab, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt werden.

Weisse, seidenartig glänzende Nadeln, die beim Erhitzen schmelzen und wieder krystallinisch erstarren, in höherer Temperatur unzersetzt sublimiren, sich ziemlich in kochendem Wasser, kaum in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösen; in Salzsäure lösen sie sich etwas leichter als in reinem Wasser, aus heisser Salzsäure krystallisiren sie jedoch unverändert wieder heraus; von Ammoniak werden sie nicht, von concentrirter Kalilauge leicht und ohne Zersetzung gelöst; auch beim Erhitzen mit Schwefelsäure werden sie nicht verändert. Beim Kochen mit Wasser und Silberoxyd entsteht eine in siedendem Wasser unlösliche Verbindung. Mit Kalihydrat im Röhrchen erhitzt entwickelt sich kein Ammoniak, aber an den Wandungen der Röhre verdichten sich Oeltröpfchen.

§. 500. Chlorhaltiges Oel aus Zimmtsäure (Stenhouse, Ann. 55, 3; 57, 79). — Es wurde durch Behandlung der Zimmtsäure mit Chlor in wässriger und alkalischer Lösung, mit Chlorkalk und mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium gewonnen. — Man destillirt Zimmtsäure mit gesättigter Chlorkalklösung, wäscht das übergegangene Oel mit wenig Wasser und destillirt es mit Wasser; es wird über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet. — Farbloses, neutrales Oel, schwerer als Wasser, eigenthümlich gewürzhaft nach Bittermandelöl und Spiräaöl riechend, scharf und brennend schmeckend; es löst sich kaum in Wasser, leicht in Weingeist. Bei der Destillation für sich wird es zersetzt, angezündet brennt es mit grüngesäumter Flamme, liefert beim Kochen mit Salpetersäure Nitrobenzoesäure, wird nicht von Ammoniak verändert, zersetzt sich aber beim Kochen mit Kalilauge unter Abscheidung von Chlorkalium. — Nach den Analysen scheint dieses Oel ein gechlorter Kohlenwasserstoff zu sein.

§. 501. Zimmtaldehyd, $\left.\begin{matrix}C_9H_7O\\H\end{matrix}\right\}$. — Er wurde 1834 von Dumas und Peligot (Ann. 12, 24) im Zimmtöl entdeckt und findet sich zugleich mit einem Kohlenwasserstoff in demselben und dem Cassiaöl des Handels (flüchtige Oele aus der Rinde von Cinnamomum aromaticum und zeylanicum). — Künstlich dargestellt ist er von Strecker (Ann. 93, 370) aus dem Zimmtalkohol, den er in einer flachen Schale in Berührung mit Platinschwarz der Luft aussetzte, von Piria (Ann. 100, 104) durch Destillation eines Gemenges von zimmtsaurem Calcium und ameisensaurem Calcium und von Chiozza (Ann. 97, 350) durch Sättigen eines Gemisches von Acetaldehyd und Bittermandelöl mit Salzsäure; wahrscheinlich bildet sich bei dieser Darstellung zuerst eine Verbindung, C_2H_3Cl oder C_7H_5Cl, welche sich dann mit dem unveränderten Aldehyd unter Salzsäurebildung zu Zimmtaldehyd verbindet, z. B.:

$$C_2H_3Cl + C_7H_6O = C_9H_8O + HCl.$$

Cassiaöl (oder Zimmtöl) schüttelt man mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Kalium, lässt den entstandenen Krystallbrei auf einem Filter abtropfen und wäscht ihn nach dem Trocknen und Pulvern mit kaltem Alkohol; die wieder getrocknete Verbindung wird nach dem Lösen in warmem Wasser mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und der abgehobene Zimmtaldehyd entwässert und rectificirt.

Der Zimmtaldehyd ist ein farbloses Oel, schwerer als Wasser, und lässt sich im Vacuum und mit Wasserdämpfen unverändert überdestilliren. — An der Luft nimmt der Zimmtaldehyd Sauerstoff auf und verwandelt sich in Zimmtsäure; behandelt man mit oxydirenden Substanzen, z. B. heisser Salpetersäure, Chromsäure, Chlorkalklösung, schmelzendem Kalihydrat, so entstehen Bittermandelöl oder Benzoesäure und Essigsäure. Bei der Destillation des Zimmtaldehyds mit weingeistigem Kali geht ein nach Zimmtalkohol riechendes Oel in geringer Menge über (Limpricht). — (Zimmtalkohol scheint Mulder (Gmelin, Handbuch 6, 618) bei der Destillation des Zimmtöls mit starker Kalilauge erhalten zu haben, er fand das übergehende Oel zusammengesetzt: $C = 81{,}6$; $H = 7{,}0$; $O\ 11{,}4$; Zimmtalkohol verlangt: $C = 80{,}6$; $H = 7{,}4$; $O\ 11{,}9$.) — Der Zimmtaldehyd erwärmt sich beim Vermischen mit concentrirter Schwefelsäure und Wasser fällt aus dem nicht über 50^0 erhitzten Gemenge harzige Producte. — Phosphorchlorid entwickelt mit Zimmtaldehyd Salzsäure, bei der Destillation tritt vollständige Zersetzung ein. — Bei sehr allmäligem Erhitzen im Chlorgasstrome verdickt sich der Zimmtaldehyd; destillirt man in diesem Gase, so entweicht Salzsäure und es geht zuerst ein Oel über, das mit Wasser oder Alkalien sich in Salzsäure und Benzoesäure oder Zimmtsäure zersetzt; in der Retorte bleibt ein kohliger Rückstand. Wird das Zimmtaldehyd vier- bis fünfmal im Chlorgasstrome destillirt, so erstarrt das Destillat zu schönen weissen Nadeln von Tetrachlorzimmtaldehyd, $C_9H_4Cl_4O$, der unverändert schmilzt und sublimirt, aus kochendem Weingeist krystallisirt und durch concentrirte Schwefelsäure oder Destillation in trocknem Ammoniakgas nicht verändert wird (Dumas und Peligot, Ann. 14, 50).

Die Lösung des Zimmtöls in vielem Wasser (Destillat der Cassiarinde mit Wasser) setzt auf Zusatz einer Lösung von wenig Jod in Jodkalium goldgelbe oder braune metallglänzende Nadeln ab, die nach Zimmt und Jod riechen, bei 28° schmelzen und unverändert erstarren, vollständig bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, in höherer Temperatur sich zersetzen, leicht löslich in Weingeist und Aether sind und daraus unverändert krystallisiren, von Wasser zersetzt, von Kali in Jodkalium, jodsaures Kalium und Zimmtöl zerlegt werden und mit Wasser und Eisen in Berührung Jodmetall und Zimmtöl bilden. Ihre procentische Zusammensetzung (wenn das gefundene Jodkalium als Verunreinigung angesehen wird) führt zur empirischen Formel $Ꞓ_{36} H_{34} Ɵ_3 J_2$ (Apjohn, Ann. 28, 314).

Der Zimmtaldehyd absorbirt 1 Mol. Salzsäuregas und verdickt sich damit; beim Erwärmen entweicht Salzsäure, Wasser und farbloses Oel und es bleibt ein harziger Rückstand (Dumas und Peligot, l. c. Mulder, Ann. 34, 158).

Mit concentrirter Salpetersäure vereinigt sich der Zimmtaldehyd beim Schütteln zu einer in langen durchsichtigen Säulen krystallisirenden Verbindung: $Ꞓ_9 H_8 Ɵ, NHƟ_3$, die sich an trockner Luft unverändert hält, an feuchter Luft zu einer rothen, nach bitteren Mandeln riechenden Flüssigkeit zerfliesst, von Wasser in Salpetersäure und Zimmtaldehyd zerlegt wird, sich in Aether löst und aus einer Lösung in kochendem Weingeist in Krystallkörnern wieder anschiesst (Dumas und Peligot. Mulder).

Cinnamolschwefligsaure Salze sind von Bertagnini (Ann. 85, 271) und Gössmann (Ann. 100, 57) untersucht; sie werden durch Schütteln des reinen Aldehyds oder des Zimmt- oder Cassiaöls mit den Lösungen der sauren schwefligsauren Alkalien gewonnen. — Das Ammoniumsalz bildet weisse Krystalle, die durch Waschen mit kaltem Weingeist zu reinigen sind; sie verändern sich rasch beim Aufbewahren und liefern bei der Destillation mit Kalkhydrat verschiedene Zersetzungsproducte (siehe unten). Das Kaliumsalz besteht aus silberglänzenden, zusammengewachsenen Schuppen; sie sind luftbeständig und lösen sich leicht in kaltem Wasser und warmem Weingeist. — Das Natriumsalz krystallisirt aus kochendem Weingeist in langen, kugelförmig vereinigten Nadeln.

Hydrocinnamid, $\left.\begin{matrix}Ꞓ_9 H_8\\ Ꞓ_9 H_8\\ Ꞓ_9 H_8\end{matrix}\right\} N_2$ (Dumas und Peligot l. c. Laurent, Journ. f. prakt. Chem. 27, 309). — Zimmtöl wird mit trocknem Ammoniak behandelt und das dickflüssige Product in erwärmtem Aetherweingeist gelöst, woraus beim Erkalten das Hydrocinnamid krystallisirt. — Farblose Säulen, oder seideglänzende Büschel, die sich an der Luft nicht verändern, in Wasser nicht, in Weingeist und Aether löslich sind, beim Erwärmen schmelzen und zu einer gummiartigen Masse wieder erstarren und bei trockner Destillation ein Oel und eine feste Substanz liefern. Das Hydrocinnamid soll (nach Laurent) durch kochende Salzsäure und kochendes weingeistiges Kali nicht, dagegen von kochender Salpetersäure zersetzt werden.

Die weingeistige Lösung des Hydrocinnamids scheidet bei Behandlung mit Schwefelwasserstoff Sulfocinnamol, C_9H_8S, als weisses Pulver ab; dieselbe Verbindung entsteht aus weingeistiger Lösung des Zimmtöls und Schwefelammoniums (Cahours, Compt. rend. 25, 458).

§. 502. Bicinnamylamin, $\left.\begin{matrix}C_9H_7\\C_9H_7\\H\end{matrix}\right\}N$. — Von Gössmann 1856 (Ann. 100, 57) durch Erhitzen des cinnamolschwefligsauren Ammoniums mit Kalkhydrat dargestellt. Derselbe hält diese Basis für eine Nitrilbasis, für Triphenylamin, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N$, welches durch seine Versuche aber keineswegs wahrscheinlich gemacht wird. — Das bei möglichst niedriger Temperatur aus benzolschwefligsaurem Ammonium und Kalkhydrat gewonnene Destillat — ausser Bicinnamylamin Zimmtaldehyd, Benzol und andere Producte enthaltend — wird zur Entfernung des Ammoniaks und der flüchtigen Kohlenwasserstoffe mit Sodalösung gekocht, durch Waschen mit heissem Wasser vom Alkali befreit, getrocknet, in einer Wasserstoffatmosphäre einige Zeit erwärmt und dann zwischen 140° bis 150° in diesem Gase überdestillirt. — Farbloses, alkalisch reagirendes Oel, das schwach nach Zimmtöl riecht, schwerer als Wasser ist, sich schwierig in demselben, aber leicht in Alkohol und Aether löst. Es färbt sich an der Luft immer dunkler und auch die Salze verändern sich ebenso in wässriger und weingeistiger Lösung. — Salzsaures Bicinnamylamin wird durch starken Weingeist aus der Lösung der Basis in Salzsäure in glänzenden Blättchen gefällt. Weingeistige Platinchloridlösung fällt aus einer weingeistigen Lösung dieses Salzes gelbe Flocken, die mit Aetherweingeist gewaschen werden und beim Verdunsten ihrer weingeistigen Lösung über Schwefelsäure in braunen, glasglänzenden Krystallen, die $C_{18}H_{15}N, HCl, PtCl_2$ zusammengesetzt sind, anschiessen.

Die weingeistige Lösung des Bicinnamylamins giebt mit Platinchlorid einen hellbraunen, körnig krystallinischen Niederschlag, der sich leicht in Wasser und Weingeist löst und die Formel $C_{18}H_{15}N, PtCl_2$ besitzt.

Das Bicinnamylamin mit Jodäthyl in Röhren eingeschlossen, liefert bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei 100° rasch zuerst Krystalltafeln, die wieder verschwinden und durch eine rothe Oelschicht ersetzt werden. Digerirt man dann den Inhalt der Röhren mit Weingeist und überschüssigem Silberoxyd, filtrirt und entfernt mit Salzsäure etwas gelöstes Silber, so fällt in geringer Menge zugesetztes Wasser das Aethylbicinnamylamin, $\left.\begin{matrix}C_9H_7\\C_9H_7\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N$, als geruchloses, bitter schmeckendes Oel. Es reagirt alkalisch, löst sich leicht in Weingeist, schwer in Wasser und zersetzt sich beim Kochen der wässrigen Lösung unter Abscheidung von Oeltropfen. Seine Salze sind zerfliesslich.

Aus der Lösung des salzsauren Aethylbicinnamylamins fällt Platinchlorid einen gelben, krystallinischen Niederschlag, der mit einer zur Lösung nicht hinreichenden Menge Wasser gekocht zum Harz schmilzt und bei langsamem Verdunsten seiner Lösung in glasglänzenden, dunkelrothen Krystallen — $C_{20}H_{19}N, HCl, PtCl_2$ — anschiesst.

§. 503. Flüssiger Storax. — Braune, dickflüssige Masse von Liquidambor orientalis — in Arabien wachsend — abstammend. Es sind aus ihm abgeschieden Styrol, Zimmtsäure und Styracin (Zimmtsäure-Styryläther).

Schwarzer Perubalsam. — Er fliesst aus den Einschnitten, welche man in Myroxylon peruiferum — in San Salvador wachsender Baum — macht, ist dunkelbraun, von Syrupsconsistenz, riecht stark und angenehm und enthält Styrol, Zimmtsäure, Styracin und Cinnamein (Zimmtsäure-Benzyläther) und Harze.

Weisser Perubalsam wird aus den Früchten desselben Baumes gewonnen, welcher den schwarzen Balsam liefert. Er enthält das Myroxocarpin.

Tolubalsam wird von Myrospermum toluiferum erhalten. Er ist hellgelb, dünnflüssig, wird mit der Zeit dunkler und erhärtet, riecht nach Citronen und Jasmin. — Bei der Destillation mit Wasserdämpfen liefert er Tolen, $C_{10}H_{16}$, bei trockner Destillation Toluol und ausserdem enthält er Zimmtsäure, Cinnamein und verschiedene Harze.

Tolen, $C_{10}H_{16}$. — Von Deville (Ann. 44, 304), E. Kopp (Ann. 64, 372) und Scharling (Ann. 97, 71) untersucht. — Tolubalsam wird mit der Hälfte Wasser destillirt, das übergegangene Oel fractionirt destillirt und das zwischen 160° und 180° Uebergehende mit Kalihydrat entwässert, mit Natrium einige Tage stehen gelassen und rectificirt. — Das Tolen ist ein farbloses, dünnflüssiges Oel, das bei 170° siedet, das spec. Gew. 0,858 besitzt, scharf schmeckt und dem Elemiharz ähnlich riecht. An der Luft absorbirt es Sauerstoff und wird dickflüssiger; auch beim Kochen mit Quecksilberoxyd oder mit Kali und Bleisuperoxyd wird es oxydirt; Brom verwandelt es in eine schwarze theerartige Masse.

Myroxocarpin. — Im weissen Balsam von Sonsonate und San Salvador findet sich nach Stenhouse (Ann. 77, 306) und Scharling (Ann. 97, 69) diese Substanz. — Sie scheidet sich bei Digestion des Balsams mit Weingeist nach 12 Stunden in Krystallen ab und wird durch Umkrystallisiren gereinigt. — Lange, dünne, zerbrechliche Säulen, ohne Geruch und Geschmack, bei 115° schmelzend und zu einem durchsichtigen Glase wieder erstarrend, in höherer Temperatur nur in geringer Menge sublimirend und grösstentheils in ein Harz und Essigsäure zersetzt werdend. Sie sind unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien, löslich in Weingeist und Aether, namentlich in der Wärme. Salpetersäure zerlegt Myroxocarpin langsam in Oxalsäure und ein Harz, Pikrinsäure wird nicht gebildet. — Die Zusammensetzung stimmt annähernd mit der Formel $C_{24}H_{34}O_3$.

---

§. 504. Cumarin, $C_9H_6O_2$. — Es wurde 1820 von Vogel beobachtet und zuerst für Benzoesäure gehalten, später namentlich von Delalande (Ann. 45, 332) und Bleibtreu (Ann. 59, 177) untersucht. — Das Cumarin findet sich in der Tonkabohne, Melilotus officinalis, Asperula odorata, Anthoxantum odoratum und anderen Pflanzen.

Fein zerschnittene Tonkabohnen erhitzt man mit dem gleichen Volum Weingeist längere Zeit bis fast zum Sieden, filtrirt, behandelt den Rückstand noch einmal ebenso, destillirt von den Auszügen so viel Weingeist ab, bis sich Trübung zeigt, vermischt dann mit 4 Vol. Wasser, erhitzt damit zum Sieden und filtrirt durch ein genässtes Filter; beim Erkalten krystallisirt das meiste Cumarin rein heraus, der Rest beim Verdunsten der Mutterlauge (Gössmann, Ann. 98, 66). — Farblose, seideglänzende, harte Blättchen, von gewürzhaftem

Geruch und Geschmack, schmilzt beim Erhitzen (der Schmelzpunkt ist angegeben zu 40°, 50° und 120°), sublimirt in weissen Nadeln und kocht bei 270°. Das Cumarin ist schwerer als Wasser, in der Kälte kaum, in der Siedhitze leicht darin löslich und auch leicht löslich in Weingeist und Aether. — Von Brom und Chlor wird es in eine weisse, von Jodtinctur in eine gelbe, krystallinische Verbindung verwandelt, mit kalter rauchender Salpetersäure entsteht Nitrocumarin, bei längerem Kochen Pikrinsäure. — Anhaltendes Kochen mit concentrirter wässriger oder weingeistiger Kalilauge erzeugt aus dem Cumarin Cumarsäure:

$$\underset{\text{Cumarin.}}{C_9H_6O_2} + H_2O = \underset{\text{Cumarsäure.}}{C_9H_8O_3}.$$

Eingenommen findet es sich unverändert im Harn wieder.

Nitrocumarin, $C_9H_5(NO_2)O_2$ (Delalande, Bleibtreu l. c.). — Es bildet sich sogleich beim Auflösen des Cumarins in kalter rauchender Salpetersäure und wird durch Wasser in weissen Flocken gefällt. — Nach dem Umkrystallisiren besteht es aus feinen, seideglänzenden Nadeln, welche sich ziemlich schwer in Wasser, Weingeist und Aether in der Siedhitze lösen und beim Erkalten sogleich herauskrystallisiren, bei 170° schmelzen und in höherer Temperatur sublimiren. — Es löst sich in Alkalien und die ammoniakalische Lösung giebt mit essigsaurem Blei und salpetersaurem Silber ($C_9H_5(NO_2)O_2, Ag_2O$) pomeranzengelbe Niederschläge.

Das Nitrocumarin wird durch Wasserstoff im Status nascens und durch unterphosphorigsaures Kalium nicht verändert, von Schwefelammonium in weingeistiger Lösung in eine gelbe, zähe, lauchartig riechende Masse verwandelt, von Eisenfeile und Essigsäure aber in eine krystallisirende Basis, Cumaramin, $\left.\begin{matrix} C_9H_5O_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\}$ (Frapolli und Chiozza, Ann. 95, 252), übergeführt. — Lange, röthlichgelbe Nadeln, welche bei 168° bis 170° schmelzen, sich in höherer Temperatur in gelben Dämpfen verflüchtigen und zu blassgelben Blättchen verdichten und bei raschem Erhitzen als gelbes, beim Erkalten erstarrendes Oel überdestilliren, sie lösen sich in Weingeist und Wasser in der Wärme leicht, in der Kälte und auch in Aether nur wenig. Kochende Kalilauge zersetzt das Cumaramin. — Salzsaures Cumaramin krystallisirt in Blättchen und wird in wässriger Lösung von Platinchlorid gelb und krystallinisch gefällt:

$$C_9H_7NO_2, HCl, PtCl_2.$$

Cumarsäure, $\left.\begin{matrix} C_9H_7O_2 \\ H \end{matrix}\right\}O$ (Delalande, Bleibtreu l. c.). — Das Cumarin wird mit sehr concentrirter Kalilauge gekocht, die Masse in Wasser gelöst und mit einer Säure die Cumarsäure gefällt. — Durchsichtige, stark glänzende, spröde Blättchen, die sich leicht in Weingeist, Aether und kochendem Wasser lösen, bei 190° schmelzen, in höherer Temperatur zum Theil sublimiren, zum Theil sich zersetzen. — Die Cumarsäure reagirt sauer und treibt die Kohlensäure aus. — Das Ammoniumsalz

giebt mit salpetersaurem Silber einen gelbweissen, pulverigen Niederschlag: $C_9H_7AgO_3$.

Die Cumarsäure zerfällt beim Schmelzen mit Kalihydrat in Salicylsäure, Wasserstoff und wie es scheint Essigsäure:

$$C_9H_8O_3 + 2H_2O = C_7H_6O_3 + C_2H_4O_2 + H_2.$$

Dieser Reaction zufolge würde sich die Cumarsäure zur Salicylsäure verhalten, wie die Zimmtsäure zur Benzoesäure.

§. 505. Vanillin, $C_{10}H_6O_2$ (Gobley, Jahresber. 1858, 534). — Der krystallinische Ueberzug der Vanille besteht aus diesem Stoff. — Man versetzt den weingeistigen Extract der Vanille mit Wasser bis zur Syrupsconsistenz, schüttelt mit Aether und behandelt den Verdunstungsrückstand der ätherischen Lösung mit kochendem Wasser, welches beim Verdunsten Krystalle des Vanillin liefert; sie werden durch Umkrystallisiren unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. — Harte, farblose lange Nadeln, stark nach Vanille riechend und süss schmeckend, bei 76° schmelzend, bei etwa 150° sublimirend, leicht in Alkohol und Aether, ziemlich in heissem Wasser, kaum in kaltem Wasser löslich. Die alkoholische Lösung röthet Lackmus; es löst sich in wässrigen Alkalien und wird durch Säuren wieder gefällt.

Indigogruppe.

§. 506. Diese Gruppe steht in naher Beziehung zur Salicylsäuregruppe, obgleich diese Beziehung noch nicht in rationellen Formeln für die Glieder der Indigogruppe ausgedrückt werden kann. Die Verwandtschaft beider Gruppen folgt daraus, dass bei vielen Metamorphosen der Indigoverbindungen Salicylsäure oder ihre Derivate erhalten werden. Es liefert z. B. das Indigblau beim Schmelzen mit Kalihydrat Salicylsäure oder auch Anthranilsäure, welche von salpetriger Säure in Salicylsäure übergeführt wird, ferner beim Erhitzen mit Salpetersäure Nitrosalicylsäure, die auch bei Einwirkung der salpetrigen Säure auf Isatin — ein Derivat des Indigblaus — entsteht.

Das Indigo benannte Farbematerial war schon den Alten bekannt und wurde im sechszehnten Jahrhundert häufiger in Europa von Ostindien eingeführt. Es wird gewonnen aus verschiedenen Indigoferaarten (I. tinctoria, I. anil, I. disperma u. s. w.), aus Isatis tinctoria (Waid), Nerium tinctorium, Polygonum tinctorium und anderen Pflanzen, und vorzüglich aus Bengalen, Madras, Manilla, Java, Brasilien, Caracas, den Antillen, Mexico, Aegypten und vom Senegal zu uns gebracht.

Zur Darstellung des Indigos aus der frischen Pflanze bringt man die Stengel und Blätter zur Blüthezeit in grosse Behälter und übergiesst sie einige Zoll hoch mit Wasser, worauf Gährung eintritt, die nach 12 bis 15 Stunden beendigt ist; man lässt die Flüssigkeit dann in andere Behälter fliessen und bringt sie durch Rühren und Schlagen möglichst mit der Luft in Berührung, bis sich sandartige Körner absetzen und sie klar wird; nach zwei bis drei Stunden zapft man die braune Flüssigkeit vom Bodensatz ab, kocht diesen drei bis vier Stunden in kupfernen Kesseln, presst ihn zwischen Tüchern aus, zerschneidet ihn in Würfel und trocknet ihn in der Wärme. — Aus den an der Sonne getrockneten Blät-

tern, die eine blaugraue Farbe angenommen haben müssen, gewinnt man den Indigo durch Uebergiessen derselben mit dem sechsfachen Volum Wasser, Abzapfen der Flüssigkeit nach zwei Stunden, Schlagen bis sie dunkelblau geworden ist und Absetzenlassen nach dem Zusatz von Kalkwasser.

Der färbende Bestandtheil des Indigos ist das Indigblau, welches in dem käuflichen Indigo zu 50 bis 90 Proc. vorkommt. Die übrigen noch wenig untersuchten Bestandtheile sind Indigroth, Indigbraun, Indigleim und Aschenbestandtheile. — In den Pflanzen ist das Indigblau nicht fertig gebildet enthalten, sondern entsteht erst während der Fabrikation. Man glaubte früher ziemlich allgemein, dass sich in den Pflanzen Indigweiss (siehe dieses) finde, welches durch Oxydation in Indigblau verwandelt werde; wahrscheinlicher ist nach neueren Untersuchungen von Schunck, dass in den Indigpflanzen ein Glucosid, Indican (§. 345), vorkommt, aus welchem durch Gährung Indigblau und andere Stoffe entstehen.

Indigblau. — Vergl. §. 507 u. f.

Indigroth. — Der mit Salzsäure oder Schwefelsäure, dann mit concentrirter Kalilauge ausgezogene gepulverte Indig wird nach dem Waschen mit Wasser und Weingeist ausgekocht, so lange sich dieser noch roth färbt; das beim Verdunsten des Weingeistes sich abscheidende alkalihaltige Indigroth wird in Wasser gelöst, mit Essigsäure gefällt, nochmals in Weingeist gelöst und durch Verdunsten desselben abgeschieden. — Es ist ein schwarzbraunes Pulver, unlöslich in verdünnten Säuren, Wasser und Alkalien (? siehe Darstellung), wenig löslich in Weingeist, mehr löslich in Aether; im luftleeren Raume erhitzt soll es ein farbloses Sublimat liefern, dann schmelzen und unter Sublimation von krystallinischem farblosem Indigroth verkohlen.

Das farblose Indigroth wird durch Digestion mit Weingeist von dem leichter löslichen Indigroth befreit und nochmals im luftleeren Raume sublimirt. — Farblose, glänzende Nadeln, unlöslich in Wasser und Alkalien, langsam löslich in Weingeist und Aether, durch verdünnte Salpetersäure sogleich roth gefärbt werdend (Berzelius, Lehrbuch).

Indigbraun ist schwerlich eine eigenthümliche Verbindung (Darstellung und Eigenschaften sind von Berzelius angegeben. Dessen Lehrbuch 3, 685).

Der einzige werthvolle Bestandtheil des Indigos ist das Indigblau. Ein guter Indigo ist fest, gleichförmig, giebt ein reinblaues Pulver und nimmt beim Reiben mit einem harten Körper röthlichen Metallglanz an; genau lässt sich der Werth des Indigos aber nur auf chemischem Wege durch Bestimmung seines Gehalts an Indigblau ermitteln. Die für diesen Zweck vorgeschlagenen zahlreichen Methoden beruhen meistens darauf, dass die mit einer bekannten Menge des zu prüfenden Indigos dargestellte Lösung hinsichtlich ihrer Farbe mit einer anderen Lösung von bekanntem Gehalt verglichen wird, oder man oxydirende Flüssigkeiten von bekanntem Titer hinzufügt, bis die blaue Farbe verschwunden ist.

Nach Bolley (Ann. 75, 242) übergiesst man 1 Gr. gepulverten Indigo mit 10 Gr. rauchender Schwefelsäure, lässt unter häufigem Umrühren sechs bis acht Stunden stehen, bringt in einer etwa 1 Liter fassenden Schale mit Wasser und 50 Gr. starker Salzsäure zum Sieden, wobei das verdampfende Wasser von Zeit zu Zeit ersetzt wird, und setzt aus einer Bürette so lange eine titrirte Auflösung von chlorsaurem Kalium (0,25 Gr. in 100 Cc. Wasser gelöst) hinzu, bis die Flüssigkeit keinen Schimmer von Grünbraun mehr zeigt, sondern rein

rothbraun geworden ist. Je mehr chlorsaures Kalium verbraucht wird, desto besser ist der geprüfte Indigo und durch Vergleichung mit Indigoproben von bekannter Güte kann der Werth festgestellt werden. Sehr ähnlich sind die übrigen Methoden, man hat noch zur Oxydation andere Stoffe benutzt: chromsaures Kalium (Penny), Chlorkalk (Schlumberger), übermangansaures Kalium (Mohr) u. A.

In der Färberei wird der Indigo in Schwefelsäure aufgelöst angewandt — Sächsischblaufärben —, oder als Indigweiss in einer alkalischen Flüssigkeit gelöst — Küpenfärben. — Die letzte Art giebt die dauerhaftesten Farben. — Zur Darstellung der Indigküpe wird Indigo mit Eisenvitriol, gelöschtem Kalk und Wasser vermischt, wobei sich das abgeschiedene Eisenoxydul auf Kosten des Wassers in Eisenoxyd verwandelt und der Wasserstoff das Indigblau in Indigweiss überführt, welches sich im Kalkwasser auflöst; oder es wird Schwefelarsen mit Kalilauge und Indigo zusammengebracht, wobei arsensaures Kalium und Indigweiss entstehen; oder es wird Indigo mit einer kalischen Zinnoxydullösung vermischt; oder es wird Waid (Isatis tinctoria) in auf 90° erwärmtes Wasser gebracht, nach einiger Zeit Kalk, Indigo, etwas Kleie und Krapp zugesetzt, worauf Gährung eintritt und das dabei gebildete Indigweiss sich in der kalischen Flüssigkeit löst; zuweilen benutzt man auch faulenden Urin zur Darstellung der Indigküpe, wobei das auftretende Ammoniak als Lösungsmittel für das Indigweiss dient. — Das zu färbende Zeug wird in diese Lösungen des Indigweiss — Indigküpe — getaucht und dann der Luft ausgesetzt, wobei sich das entstehende Indigblau so fest auf der Faser absetzt, dass es nicht mehr abgewaschen werden kann.

Zum Sächsischblaufärben verdünnt man die Lösung des Indigos in concentrirter Schwefelsäure mit Wasser, bringt reine Wolle hinein, wäscht diese, wenn sie alle löslichen Verbindungen aufgenommen hat, mit reinem Wasser und bringt sie darauf in eine verdünnte Alkalilösung; es lösen sich darin nur die färbenden Verbindungen des Indigblaus, während die anderen den Indigo verunreinigenden Verbindungen auf der Wolle haften bleiben; die Flüssigkeit — abgezogene Composition genannt — wird mit etwas Schwefelsäure angesäuert und zum Färben für feine Wolle und Seide benutzt.

§. 507. Indigblau, $\text{Ꞓ}_8H_5N\text{Ꝋ}$. — Es scheint zuerst von einem Engländer O'Brien 1789, dann von einem nicht genannten Engländer 1800 (Sherer's Allgem. Journ. d. Chem. 5, 399) durch Sublimation aus dem Indigo dargestellt zu sein und wurde später auf gleiche Weise von Chevreul (Schweigg. Journ. 5, 298), Le Royer und Dumas (ibid. 36, 277), Crum (ibid. 38, 23) und Anderen gewonnen. Aus einer alkalischen Lösung des Indigweiss (Indigküpe) wurde es 1843 von Fritzsche (Journ. f. prakt. Chem. 28, 193) im krystallisirten Zustande erhalten. — Ueber das Indigblau und seine Derivate sind zahlreiche Untersuchungen ausgeführt, die wichtigsten von Erdmann (Journ. f. prakt. Chem. 19, 321; 22, 257; 24, 1; Ann. 33, 129; 37, 341; 48, 254 und 281), Laurent (Journ. f. prakt. Chem. 24, 2; 25, 430; 35, 108; 47, 159; Ann. 48, 254 und 281; 72, 282), Fritzsche (Journ. f. prakt. Chem. 23, 67; 28, 193; Ann. 44, 290) und Hofmann (Ann. 53, 11).

Zur Darstellung kleiner Mengen Indigblaues erhitzt man einige Gramme zerstossenen Indigo auf einem Uhrglas oder einer Silberschale gelinde und entfernt von Zeit zu Zeit das Netzwerk von Krystallen, welches sich an der Oberfläche bildet. — Oder man stellt auf nassem Wege durch Reduction ziemlich reines Indigblau dar und erhitzt dasselbe in einer kleinen luftleer gemachten Retorte; der obere Theil der Retorte wird abgesprengt und das in demselben befindliche Sublimat mit Aether gewaschen. — In einer 6 Liter haltenden Flasche

übergiesst man 120 Gr. Indigo und ebenso viel Traubenzucker mit heissem Weingeist, fügt 180 Gr. stärkste Natronlauge hinzu und füllt die Flasche unter Umschütteln vollständig mit heissem Weingeist. Nachdem sie gut verstopft einige Stunden gestanden hat wird die klare Flüssigkeit in eine grössere Flasche klar abgehebert und lose bedeckt stehen gelassen, worauf sich krystallisirtes Indigblau abscheidet, das auf einem Filter gesammelt und mit Weingeist und Wasser gewaschen wird.

Das sublimirte Indigblau besteht aus kleinen sechsseitigen Säulen, die bei auffallendem Lichte dunkelroth erscheinen, das auf nassem Wege dargestellte ist dunkelblau, wird aber beim Drücken kupferroth und metallisch glänzend. Es verdampft im luftleeren Raum und an offner Luft (bei etwa 288°) unzersetzt in purpurrothen Dämpfen, zersetzt sich jedoch beim Erhitzen in verschlossenen Gefässen theilweise; es ist ohne Geruch und Geschmack, löst sich nicht in Wasser, Aether und in der Kälte in Weingeist, den fetten und flüchtigen Oelen; Weingeist und Terpentinöl lösen in der Siedhitze und fette Oele über 100° geringe Mengen; verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure, sowie verdünnte Alkalien wirken nicht lösend.

Concentrirte Schwefelsäure und noch leichter rauchende Schwefelsäure lösen das Indigblau mit blauer Farbe unter Bildung eigenthümlicher (gepaarter) Säuren. Von verdünnter Salpetersäure wird das Indigblau beim Kochen in Isatin:

$$\underset{}{C_8H_5NO} + O = \underset{\text{Isatin.}}{C_8H_5NO_2};$$

von concentrirter zuerst in Nitrosalicylsäure, zuletzt in Pikrinsäure verwandelt. Chromsäurelösung, übermangansaures Kalium und Bleisuperoxyd zerstören die Farbe des Indigblaus ebenfalls, wobei wahrscheinlich auch Isatin gebildet wird.

Beim Einleiten von Chlor in mit Wasser angerührtem Indigblau bilden sich Trichlorphenylalkohol und Trichloranilin (bei der Destillation mit den Wasserdämpfen übergehend), sowie Chlorisatin und Bichlorisatin (welche aus dem heissen wässrigen Auszuge des Rückstandes anschiessen); ausserdem entsteht noch ein braunes Harz. — Brom verhält sich ähnlich. Jod wirkt nur beim Erhitzen zersetzend auf das Indigblau. Salzsäure und chlorsaures Kalium erzeugen geringe Mengen Chloranil.

Concentrirte Kalilauge löst dss Indigblau beim Kochen ohne Gasentwickelung mit braungelber Farbe; nach Gerhardt bilden sich dabei isatinsaures Kalium und Indigweiss:

$$3\,C_8H_5NO + KHO + H_2O = \underset{\text{Isatinsaures Kalium.}}{C_8H_6KNO_3} + \underset{\text{Indigweiss.}}{C_{16}H_{12}N_2O_2}.$$

Nach Fritzsche erstarrt die Flüssigkeit nach anhaltendem Kochen beim Erkalten zu einer Krystallmasse von chrysanilsaurem Kalium und scheidet beim Uebergiessen mit Wasser Indigblau aus, von welchem beim Stehen der Lösung an der Luft noch viel erhalten wird. Dieses Verhalten ist nach der von Gerhardt gegebenen Erklärung — der die Chrysanilsäure für unreine Isatinsäure hält — leicht verständlich.

Beim Schmelzen des Indigblaues mit Kalihydrat entsteht unter Wasserstoffentwickelung Anthranilsäure:

$$C_8H_5NO + 2H_2O = \underset{\text{Anthranil-säure.}}{C_7H_7NO_2} + CO_2 + 2H,$$

oder auch Salicylsäure, die sich aus der Anthranilsäure bildet:

$$C_7H_7NO_2 + H_2O = \underset{\text{Salicyl-säure.}}{C_7H_6O_6} + NH_3.$$

Bei der Destillation des Indigblaues mit Kalihydrat geht Anilin über, welches wahrscheinlich auch aus zuerst gebildeter Anthranilsäure entsteht:

$$C_7H_7NO_2 = \underset{\text{Anilin.}}{C_6H_7N} + CO_2.$$

Bei Gegenwart von Alkalien erzeugen reducirende Substanzen aus dem Indigblau Indigweiss:

$$2C_8H_5NO + H_2 = \underset{\text{Indigweiss.}}{C_{16}H_{12}N_2O_2};$$

solche Substanzen sind schweflige Säure, phosphorige Säure, arsenige Säure, Schwefelwasserstoff, Zink, Eisen, Zinnoxydul, Eisenoxydul, Traubenzucker, gährende oder faulende Stoffe, wie Harn, Kleie, Waid u. s. w.

Nach dem Genuss von Indigo soll sich dieser in dem Harn wiederfinden.

In einigen Krankheiten hat man aus dem Harn zuweilen einen blauen, dem Indigo sehr gleichenden Stoff sich abscheiden sehen (z. B. Scherer, Ann. 57, 180). Hassal (Journ. f. prakt. Chem. 60, 382; 63, 381) hat ihn sogar in Isatin und Anilin verwandelt und Sicherer (Ann. 90, 120), der ihn aus einem Harn durch Zusatz eines gleichen Volums rauchender Salzsäure abschied, konnte ihn sublimiren und fand bei dem Sublimat alle Eigenschaften des Indigblaus wieder.

Indigweiss, $C_{16}H_{12}N_2O_2$. — Es wurde 1812 von Chevreul dargestellt und besonders untersucht von Berzelius (Pogg. Ann. 10, 126), Liebig (Schweigg. Journ. 51, 60) und Dumas (Journ. f. prakt. Chem. 10, 222).

Durch Auskochen mit Salzsäure, Natronlauge und Weingeist gereinigter Indigo wird mit dem Kalkhydrat aus der doppelten Menge Kalk gemengt, in einem verschliessbaren Gefäss mit 150 Th. kochendem Wasser übergossen und $1/3$ Th. Eisenvitriol hinzugefügt. Nach dem Verschliessen und tüchtigem Durchschütteln des Gefässes lässt man 2 Tage stehen, bringt mittelst eines Hebers die klare Flüssigkeit in mit Kohlensäure gefüllte Flaschen, setzt kochende Salzsäure hinzu, verkorkt die vollständig gefüllten Flaschen und lässt das Indigweiss sich absetzen. Die klare Flüssigkeit wird abgehoben, der Bodensatz unter eine mit Kohlensäure gefüllte Glocke auf ein Filter gebracht und mit luftfreiem Wasser ausgewaschen. Das noch feuchte Indigweiss wird auf einer Glasplatte im Vacuum getrocknet und nach dem Austrocknen Kohlensäure in den Recipienten gelassen, damit sich die Poren mit Kohlensäure füllen.

Das Indigweiss ist in der Regel schmutzigweiss, ohne Geruch und Geschmack, unlöslich in Wasser, löslich mit gelber Farbe in Weingeist und Aether, sowie in den wässrigen Lösungen der Alkalien und alkalischen Erden, aber unlöslich in verdünnter Schwefelsäure. Im trocknen Zustande verwandelt es sich an der Luft durch Sauerstoffabsorption langsam in Indigblau, in feuchtem Zustande und in den Lösungen erfolgt diese Umwandlung rasch; Salpetersäure wirkt sogleich oxydirend; ein Kupfersalz zur alkalischen Lösung gefügt bringt einen Niederschlag von Indigblau und Kupferoxydul hervor:

$$C_{16}H_{12}N_2O_2 + O = 2\,C_8H_5NO + H_2O.$$

Concentrirte Schwefelsäure löst es sogleich mit Purpurfarbe, die beim Erhitzen in Blau übergeht. — Beim Erhitzen im Vacuum entweicht wenig Wasser, dann sublimirt etwas Indigblau und es bleibt ein kohliger Rückstand; beim allmäligen Erhitzen an der Luft wird es plötzlich purpurn. Metallsalze bringen in der alkalischen Lösung Niederschläge hervor, die zum Theil weiss sind und sich an der Luft bläuen.

Sulfosäuren des Indigos. — Die bei Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Indigblau entstehenden Verbindungen sind genauer beschrieben zuerst von Crum (Schweigg. Journ. 38, 50), dann von Berzelius (Pogg. Ann. 10, 139) und Dumas (Journ. f. prakt. Chem. 24, 200). — Beim dreitägigen Erwärmen auf 50° bis 60° von 8 Th. concentrirter Schwefelsäure mit 1 Th. Indigblau (durch Oxydation des Indigweiss dargestellt) erhält man ein Gemenge zweier Säuren, der Sulfophönicinsäure, $C_{16}H_{10}N_2SO_5$, und Sulfindigsäure, $C_8H_5NSO_4$, von denen nur die zweite entsteht, wenn man auf 1 Th. Indigblau 15 Th. Schwefelsäure anwendet. Nach Berzelius bildet sich beim Auflösen von Indigblau in rauchender Schwefelsäure noch eine dritte Säure, die Indigunterschwefelsäure, deren Zusammensetzung aber noch unbekannt ist.

Sulfindigsäure, $\left.\begin{matrix} S''O_2 \\ C_8H_4''NO \\ H \end{matrix}\right\} O$. — Die Lösung, welche sich bei dreitägigem Erwärmen des Indigblaues mit 15 Th. Schwefelsäure auf 50° bis 60° bildet, wird mit 50 Th. Wasser verdünnt, von etwa ausgeschiedener Sulfophönicinsäure abfiltrirt und mit Wollenzeug in gelinder Wärme digerirt; die Sulfindigsäure (und auch Indigunterschwefelsäure) setzen sich auf dem Zeuge ab, das nach dem Waschen mit Wasser mit verdünntem kohlensaurem Ammonium digerirt wird. In diesem löst sich die Sulfindigsäure auf. Die Lösung wird bei 50° zur Trockne gebracht, der Rückstand (zur Entfernung der Indigunterschwefelsäure) mit Weingeist gewaschen, in Wasser gelöst, mit Bleizucker gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, in Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt, worauf die farblose Flüssigkeit bei 50° verdampft wird. Sie nimmt dabei wieder eine blaue Farbe an und hinterlässt Sulfindigsäure. — Blaue, amorphe Masse, die an der Luft feucht wird, sich leicht in Wasser und Alkohol löst, adstringirend schmeckt und eigenthümlich angenehm riecht. Beim Erhitzen zersetzt sie sich. — Die Lösung der Säure entfärbt sich, wenn Zink oder Eisen in ihr aufgelöst werden, oder wenn man sie mit reducirenden Substanzen — Schwefelwasserstoff bei 50°, Zinnchlorür — zusammenbringt, an der Luft nimmt sie die blaue Farbe wieder an. — Zeuge und Kohle schlagen die Säure auf sich nieder und treten sie nicht wieder an Wasser, wohl aber an kohlensaure Alkalien ab.

Die Sulfindigsäure reagirt schwach sauer und bildet amorphe, dunkelbraune Salze, deren blaue Lösungen durch reducirende Stoffe entfärbt und die in trocknem Zustande erst in ziemlich hoher Temperatur zersetzt werden.

Indigblauschwefelsaures Kalium (löslicher Indigo des Handels), $C_8H_4KNSO_4$. — Die Lösung des Indigblaues in 15 Th. Schwefelsäure wird nach dem Verdünnen mit Wasser mit essigsaurem Kalium vermischt, der Niederschlag nach dem Abtropfen mehreremal mit einer Lösung von essigsaurem Kalium angerührt und wieder abtropfen gelassen und das essigsaure Kalium zuletzt durch Waschen mit Weingeist entfernt. — Nach dem Trocknen bei 100° ist es eine kupferfarbene Masse, deren Pulver blau ist, die an der Luft Feuchtigkeit anzieht, sich in 140 Th. kaltem, in viel weniger kochendem Wasser löst, in Wasser, das 1 Proc. essigsaures Kalium enthält, unlöslich ist und beim Erhitzen nicht schmilzt. — Indigschwefelsaures Barium, C_6H_4BaNSO. Die heisse Lösung des Kaliumsalzes wird mit Chlorbarium vermischt, worauf sich das Bariumsalz beim Erkalten gallertartig absetzt. Es soll auch in grossen Schuppen krystallisiren.

Sulfophönicinsäure (Sulfopurpursäure), $\left.\begin{array}{r} H \\ C_8H_4''NO \\ S''O_2 \\ C_8H_4''NO \\ H \end{array}\right\} O$. — Der blaue Niederschlag, welcher sich auf Zusatz von Wasser zu einer Lösung von Indigblau in 8 Th. Schwefelsäure bildet, wird mit verdünnter Salzsäure gewaschen und bei 180° bis 200° getrocknet. — Sie bildet eine blaue Masse, die sich in reinem Wasser und in Weingeist, aber nicht in verdünnten Säuren löst. Concentrirte Schwefelsäure bildet mit ihr eine blaue Lösung, die allmälig in Sulfindigsäure übergeht. Die Salze der Säure sind roth und geben blaue Lösungen, die von reducirenden Substanzen entfärbt, an der Luft wieder blau und durch andere Salze aus ihren Lösungen gefällt werden. — Das Kaliumsalz, $C_{16}H_9KN_2SO_5 + H_2O$, ist ein purpurfarbener flockiger Niederschlag, den essigsaures Kalium in der wässrigen Lösung der Säure hervorbringt.

§. 508. Isatin, $C_8H_5NO_2$. — Erstes Product, welches sich bei Einwirkung oxydirender Substanzen auf Indigblau bildet. Es wurde 1841 von Laurent und Erdmann entdeckt und ausser von ihnen von Hofmann untersucht. Vergl. Laurent (Journ. f. prakt. Chem. 24, 2; 25, 434; 35, 108), Erdmann (Journ. f. prakt. Chem. 24, 11), Hofmann (Ann. 53, 11).

Indigo wird mit Wasser in einer geräumigen Porzellanschale zum dünnen Brei angerührt und unter mässigem Erhitzen käufliche Salpetersäure (auf 1 Kilogr. Indigo 600 bis 700 Gr. Salpetersäure) hinzugefügt, wobei das jedesmalige Aufbrausen abgewartet wird. Nach dem Verschwinden der blauen Farbe wird das rohe Product in Kalilauge gelöst, zur Lösung vorsichtig Salzsäure gesetzt, so lange noch ein brauner Niederschlag erfolgt und bis eine abfiltrirte Probe rein gelb erscheint, darauf die ganze Flüssigkeit filtrirt und mit Salzsäure vollständig gefällt. Der Niederschlag ist nach dem Waschen mit Wasser reines Isatin. —

Das Isatin krystallisirt in grösseren, durchsichtigen, braunrothen oder kleineren, gelbrothen Säulen, ist geruchlos, schmeckt bitter, löst sich wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht in Weingeist,

weniger in Aether. Beim Erhitzen schmilzt es und erstarrt beim Erkalten wieder zu einer nadelförmigen Masse, über den Schmelzpunkt erhitzt sublimirt es grösstentheils in gelben, sehr reizenden Dämpfen und hinterlässt bei der Destillation viel Kohle. — Verdünnte Salpetersäure löst das Isatin unverändert; beim Erwärmen mit concentrirterer tritt stürmische Zersetzung unter Entwickelung rother Dämpfe und Bildung von Oxalsäure und eines rothen Harzes (aber keiner Pikrinsäure?) ein. Wird zu fein zerriebenem Isatin, welches mit Wasser angerührt ist, salpetrige Säure geleitet, so löst es sich unter Gasentwickelung und Bildung von Nitrosalicylsäure, $C_7H_5(NO_2)O_3$ (Hofmann, Ann. 115, 279). — Rauchende Schwefelsäure löst es in der Wärme mit braunrother Farbe, darauf erfolgt Aufbrausen und Wasser und Weingeist fällen eine gelbe, nicht weiter untersuchte Substanz. Beim Erwärmen mit Schwefelsäureanhydrid und nachherigem Zusatz von Wasssr bildet sich nach der Gleichung:

$$C_8H_5NO_2 + 2SO_3 + H_2O = CO + C_7H_7(SO_2)_2NO_3$$

eine gelbe, krystallisirende Säure, deren gelbes Bariumsalz im Wasser leicht löslich ist (Kühn). — Chlor in die wässrige Lösung geleitet bildet Chlorisatin, selbst im Sonnenlicht entsteht kein Bichlorisatin; mit Bromwasser entsteht im Sonnenlicht Bromisatin, mit trocknem Brom Bibromisatin.

Kalte Kalilauge löst das Isatin mit braunrother Farbe, die sich beim Kochen unter Bildung von Isatinsäure in Gelb verwandelt:

$$C_8H_5NO_2 + H_2O = \underset{\text{Isatinsäure.}}{C_8H_7NO_3}.$$

Bei der Destillation mit concentrirter Kalilauge geht unter Wasserstoffentwickelung Anilin über:

$$C_8H_5NO_2 + 4KHO = \underset{\text{Anilin.}}{C_6H_7N} + 2CK_2O_3 + 2H.$$

Mit Ammoniak (und Anilin) entstehen verschiedene Producte, welche die Elemente des Isatins + Ammoniak — Wasser enthalten.

In gelinder Wärme wird das Isatin unverändert vom Chlorbenzoyl gelöst, beim Erwärmen tritt Verkohlung ein.

Die sauren schwefligsauren Alkalien lösen das Isatin zu isatinschwefligsauren Salzen. Die weingeistige Lösung bildet mit Schwefelwasserstoff Bisulfisathyd.

Im Isatin kann Wasserstoff durch Metalle ersetzt werden.

Isatinsilber, $C_8H_4AgNO_2$, wird als weinrother Niederschlag von (nicht überschüssigem) weingeistigem Kali aus einer Mischung der weingeistigen Lösung von Isatin und salpetersaurem Silber gefällt.

Isatinsilberammonium, $C_8H_4(NH_3Ag)NO_2$, ist ein röthlicher, aus mikroskopischen perlglänzenden Blättchen bestehender Niederschlag, der beim Vermischen weingeistiger und mit Ammoniak versetzter Lösungen von Isatin und salpetersaurem Silber entsteht.

Chlor- und Bromsubstitutionsproducte des Isatins. — Im Isatin lassen sich 1 oder 2 At. H durch Chlor oder Brom substi-

tuiren. Die Verbindungen, welche bei Einwirkung des Chlors oder Broms auf Isatin oder Indigo sich bilden, sind in ihren physikalischen Eigenschaften und in ihren Metamorphosen dem Isatin im höchsten Grade ähnlich, so dass man die bei letzterem angeführten Zersetzungen vergleichen kann. Untersucht wurden sie von Erdmann (Journ. f. prakt. Chem. 19, 337; 22, 260; 24, 5), Laurent (Journ. f. prakt. Chem. 25, 108) und Hofmann (Ann. 53, 12).

Chlorisatin, $C_8H_4ClNO_2$. — Chlorgas wird zu Indigblau geleitet, welches in Wasser vertheilt ist, und der Bodensatz (Chlorisatin und Bichlorisatin) in heissem Weingeist gelöst, woraus sich beim Erkalten das Chlorisatin zuerst abscheidet. — Chlor wird im Sonnenlicht zu Isatin geleitet, welches in kochendem Wasser vertheilt ist. — Pomeranzengelbe Säulen oder orangerothe, haarförmige Krystalle, die mit Isatin isomorph sind, sich in etwa 1000 Th. Wasser bei 0° und in 200 Th. kochendem Wasser, in 220 Th. Weingeist von 14° lösen.

Bichlorisatin, $C_8H_3Cl_2NO_2$. — Es scheidet sich aus den Mutterlaugen des Chlorisatins ab, welches aus Indigo und Chlor dargestellt ist. — Morgenrothe Nadeln oder Blättchen, die in Wasser etwas, in Alkohol viel mehr löslich sind als das Chlorisatin.

Bichlorisatin löst sich in mit absolutem Alkohol befeuchtetem Kali zu einer blutrothen Flüssigkeit, die nach einigen Augenblicken zu einem blauschwarzen Krystallbrei, der Kaliumverbindung des Bichlorisatins, erstarrt.

In heiss gesättigter weingeistiger Lösung werden Chlorisatin und Bichlorisatin von Chlorgas in Chloranil, fünffach gechlorten Phenylalkohol, Salmiak und harzige Producte verwandelt.

Bromisatin, $C_8H_4BrNO_2$. — Es bildet sich zugleich mit dem Bibromisatin, bei Einwirkung des Broms auf Indigo; das Product wird mit Wasser ausgekocht und das beim Erkalten Herausfallende aus Weingeist umkrystallisirt, aus dem zuerst das Bromisatin anschiesst. — Sehr leicht wird es beim Zutröpfeln von Brom zu in Wasser vertheiltem Indigo erhalten. — Glänzende, orangefarbene Prismen.

Bibromisatin, $C_8H_3Br_2NO_2$. — Isatin wird mit Brom im Sonnenlichte behandelt. — Es krystallisirt in orangefarbenen, glänzenden Prismen. Wird es mit absolutem Alkohol erwärmt und eine heisse, alkoholische Kalilösung hinzugefügt, so bildet sich ein schwarzer Krystallbrei der Kaliumverbindung, $C_8H_2KBr_2NO_2$.

Das Isatin und seine Substitutionsproducte lösen sich in Alkalien unter Bildung isatinsaurer Salze. Diese Säuren sind so wenig beständig, dass auf Zusatz von anderen Säuren zu den Salzen der Isatinsäure, Chlor- und Bromisatinsäure, nur Isatin, Chlor- und Bromisatin gefällt, aus den Salzen der Bichlor- und Bibromisatinsäure zwar diese Säuren abgeschieden werden, sich aber schon beim Trocknen im Vacuum oder Erwärmen ihrer Lösungen in Wasser und Bichlor- oder Bibromisatin zersetzen.

Isatinsaures Kalium, $C_8H_6KNO_3$. — Die violette Lösung des Isatins in Kalilauge wird beim Erwärmen gelb und liefert beim Verdunsten gelbe Krystalle

des Kaliumsalzes. Die heisse, concentrirte Lösung setzt nach dem Vermischen mit salpetersaurem Silber beim Erkalten schöne gelbe Prismen, $C_8H_6AgNO_3$, ab.

Chlorisatinsaures Kalium, $C_8H_5KClNO_3$, besteht aus gelblichen Blättchen oder Nadeln.

Chlorisatinsaures Blei, $C_8H_5PbClNO_3 + H_2O$, ist ein gelber, glänzender Niederschlag, der nach einigen Minuten roth und flockig wird.

Chlorisatinsaures Silber, $C_8H_5AgClNO_3$, ist ein hellgelber Niederschlag, aus heisser, wässriger Lösung in büschelförmig vereinigten Nadeln anschiessend.

Bichlorisatinsäure, $C_8H_5Cl_2NO_3$. — Säuren bringen in der concentrirten Lösung des Kaliumsalzes einen gelben Niederschlag von Bichlorisatinsäure hervor.

Bichlorisatinsaures Kalium, $C_8H_4KCl_2NO_3 + H_2O$, krystallisirt in gelben, glänzenden Blättchen, die sich beim Erhitzen mit Heftigkeit zersetzen.

Bichlorisatinsaures Blei ist ein gelber, leicht roth werdender Niederschlag.

Bichlorisatinsaures Silber, $C_8H_4AgCl_2NO_3$, schiesst aus heisser, wässriger Lösung in gelben Nadeln an.

Bibromisatinsäure, $C_8H_5Br_2NO_3$. — Gelbes, in vielem Wasser lösliches Pulver. — Bibromisatinsaures Kalium, $C_8H_4KBr_2NO_3 + H_2O$. Gelbe, glänzende Krystalle.

§. 509. Aus Isatin und Ammoniak sich bildende Producte. — Sie sind von Laurent (Journ. f. prakt. Chem. 25, 457; 35, 114) untersucht und bilden sich nach den folgenden Gleichungen:

Imesatin: $C_8H_6N_2O = C_8H_5NO_2 + NH_3 - H_2O$.
Imasatin: $C_{16}H_{11}N_3O_3 = 2\,C_8H_5NO_2 + NH_3 - H_2O$.
Isamsäure: $C_{16}H_{13}N_3O_4 = 2\,C_8H_5NO_2 + NH_3$.
Isamid: $C_{16}H_{14}N_4O_3 = 2\,C_8H_5NO_2 + 2\,NH_3 - H_2O$.
Isatimid: $C_{24}H_{17}N_3O_4 = 3\,C_8H_5NO_2 + 2\,NH_3 - 2\,H_2O$.

Um an gewisse Beziehungen dieser Verbindungen zu anderen bekannten zu erinnern, kann man sich von der Constitution derselben folgende Vorstellungen machen:

Das Isatin ist das Anhydrid der zweiatomigen Isatinsäure:

$$\left.\begin{matrix}C_8H_5''NO\\H_2\end{matrix}\right\}O_2, \qquad C_8H_5''NO,O.$$

Isatinsäure. Isatin.

Das Imesatin ist das Imid der Isatinsäure, $\left.\begin{matrix}C_8H_5''NO\\H\end{matrix}\right\}N$, welches sich noch mit einem Molecül des Anhydrids (Isatin) vereinigen kann zu Imasatin, $\left.\begin{matrix}C_8H_5''NO\\H\end{matrix}\right\}N, C_8H_5NO_2$; letzteres vereinigt sich mit einem Molecül Wasser zu Isamsäure, $\left.\begin{matrix}C_8H_5''NO\\H\end{matrix}\right\}N$, $\left.\begin{matrix}C_8H_5NO_2\\H_2\end{matrix}\right\}O$.

Das Isamid ist eine Verbindung des eigentlichen Amids der Isatinsäure mit einem Molecül Isatin, $\left.\begin{matrix}C_8H_5''NO\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2, C_8H_5NO_2$, und das Isa-

timid eine Verbindung des Diamids der Isatinsäure mit Isatin:

$$\left.\begin{array}{r} C_8H_5''N\Theta \\ C_8H_5''N\Theta \\ H_2 \end{array}\right\} N_2, C_8H_5N\Theta_2.$$

Von Engelhardt (Journ. f. prakt. Chem. 65, 261) sind durch Behandlung des Isatins, Chlorisatins und Bromisatins die Verbindungen:

Phenylimesatin: $C_8H_5(C_6H_5)N_2\Theta$,
Phenylchlorimesatin: $C_8H_4Cl(C_6H_5)N_2\Theta$,
Phenylbromimesatin: $C_8H_4Br(C_6H_5)N_2\Theta$,

und durch Behandlung des Isatins mit Chloranilin und Bromanilin die Verbindungen:

Chlorphenylimesatin: $C_8H_5(C_6H_4Cl)N_2\Theta$,
Bromphenylimesatin: $C_8H_5(C_6H_4Br)N_2\Theta$,

dargestellt worden. Die Chlor- und Bromsubstitute sind isomerisch, besitzen aber verschiedene Eigenschaften.

Nitranilin und Tribromanilin bilden mit dem Isatin keine Verbindungen.

Imesatin, $C_8H_6N_2\Theta$. — Durch die heisse Lösung des Isatins in absolutem Weingeist, in welche noch gepulvertes Isatin eingetragen ist, wird trocknes Ammoniakgas eingeleitet. Nach vollständiger Sättigung mit Ammoniak lässt man so lange (mehrere Stunden) ruhig stehen, bis den zuerst erscheinenden grossen, gelbbraunen Krystallen sich kleine Schüppchen beimengen.

Das Imesatin bildet dunkelgelbe, gerade Säulen, die sich nicht in Wasser und kaltem Weingeist, ziemlich leicht in kochendem Weingeist lösen, beim Erhitzen schmelzen, Ammoniak entwickeln und viel Kohle hinterlassen. Kalilauge löst es mit brauner Farbe, beim Kochen der Lösung entweicht Ammoniak und Säuren fällen dann Isatin; mit Salzsäure vermischter Weingeist löst es in der Wärme unter Zersetzung in Isatin und Salmiak. — Mit Chlorbenzoyl erwärmt entweicht Salzsäure und der Rückstand mit Kali behandelt entwickelt den Geruch nach Benzonitril.

Chlorimesatin, $C_8H_5ClN_2\Theta$. — Es bildet gelbe, glänzende Blättchen, die sich wenig in kochendem Weingeist, nicht in Aether lösen und sich in höherer Temperatur und gegen Alkalien und Säuren wie die vorige Verbindung verhalten.

Imasatin, $C_{16}H_{11}N_3\Theta_3$. — Die Auflösung des Isatins in gewöhnlichem Weingeist, der noch etwas Isatin zugefügt ist, wird mit wässrigem Ammoniak vermischt und mehrere Tage an einem 40° bis 50° warmen Orte stehen gelassen; es bildet sich ein grauer, krystallinischer oder aus rundlichen Körnern bestehender Niederschlag, welcher in möglichst wenig Kali in der Wärme gelöst und wieder mit Salmiak abgeschieden wird. Zuletzt wird es aus Alkohol umkrystallisirt. — Gelbliche Säulen, nicht in Wasser und Aether, wenig in Weingeist löslich; sie schmelzen beim Erhitzen, entwickeln Ammoniak und ein krystallinisches Sublimat, während Kohle zurückbleibt. Von Kalilauge werden sie mit bräunlicher Farbe gelöst, von kochender

Salzsäure nicht verändert, von kochender Salpetersäure zersetzt und von concentrirter Schwefelsäure scheinbar ohne Zersetzung gelöst.

Das Chlorimasatin, $Є_{16}H_9Cl_2N_3Θ_3$, ist der vorigen Verbindung sehr ähnlich. — Bibromimasatin, $Є_{16}H_7Br_4N_3Θ_3$, wird beim Einleiten von trocknem Ammoniak in eine heisse Lösung des Bibromisatins in absolutem Alkohol erhalten; beim Erkalten setzt sich zuerst Bibromisatin in rothgelben, mikroskopischen Nadeln, später ein rötheres Pulver von Bibromimasatin ab.

Isamsäure, $Є_{16}H_{13}N_3Θ_4$. — Die Lösung des Isatins in weingeistigem Kali wird zur Trockne gebracht, der Rückstand in Weingeist gelöst, mit einer sehr concentrirten Lösung von schwefelsaurem Ammonium vermischt, wieder filtrirt und die Lösung von isatinsaurem Ammonium zum Syrup verdunstet, wobei es sich in isamsaures Ammonium verwandelt; der Syrup wird mit Weingeist ausgekocht und aus dem Filtrat durch Neutralisation mit Salzsäure Isamsäure gefällt. — Die Isamsäure bildet glänzende, rothe Blätter oder rubinrothe sechsseitige Tafeln, löst sich wenig in Wasser, leichter in heissem Weingeist; von concentrirter Schwefelsäure wird sie mit violetter Farbe gelöst, von Wasser wieder gefällt; verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure lösen sie ebenfalls mit violetter Farbe und geben beim Verdunsten violette Krystalle, die auf Zusatz von Wasser roth werden; beim Kochen mit diesen Säuren tritt Zersetzung in Ammoniak und Isatin ein. Salpetersäure bildet zuerst eine violette Lösung, die sich beim Erwärmen gelb färbt und beim Erkalten Krystalle einer neuen Verbindung liefert. Brom bewirkt Zersetzung unter heftigem Aufblähen und die mit Weingeist ausgekochte Masse hinterlässt ein gelbes Pulver, Indelibrom ($Є_{18}H_9Br_4N_3Θ_4$?), das beim Erhitzen schmilzt und beim Erkalten in Nadeln krystallisirt.

Isamsaures Ammonium bildet mikroskopische Nadeln, die beim Erhitzen unter Verlust von $H_2Θ$ in Isamid übergehen. — Isamsaures Barium, $Є_{16}H_{12}BaN_3Θ_4$, krystallisirt in gelben Schuppen. — Isamsaures Silber ist ein Niederschlag.

Chlorisamsäure, $Є_{16}H_{11}Cl_2N_3Θ_4$. — Rothe, der Isamsäure ähnliche Säulen, die sich leichter als die Isamsäure in Alkohol und Aether lösen.

Isamid, $Є_{16}H_{14}N_4Θ_3$. — Isamsaures Ammonium wird erhitzt bis Wasser entweicht und der Rückstand mit Wasser gewaschen. — Schön gelbes Pulver, nicht in Wasser und Aether, sehr wenig in Weingeist löslich, beim Erhitzen unter Entwickelung von Ammoniak schmelzend und sich beim Kochen mit Säuren und Alkalien in Isamsäure und Ammoniak zerlegend.

Chlorisamid, $Є_{16}H_{12}Cl_2N_4Θ_3$, wird beim Eindampfen des chlorisamsauren Ammoniums als gelbes, in Wasser unlösliches Pulver erhalten.

Bichlorisamid scheidet sich als gelbes Pulver beim Eindampfen der Lösung des bichlorisatinsauren Ammoniums ab.

Wird bibromisatinsaures Ammonium scharf getrocknet und der Rückstand mit Aether ausgezogen, so lässt die rosenrothe ätherische

Lösung beim Verdunsten ein dunkelrosenrothes Pulver von Bibromcarmindin, das sich wenig in Weingeist, nicht in Kali und Ammoniak löst und von Salzsäure in ein gelbes Pulver verwandelt wird.

Isatimid, $Є_{24}H_7N_5Θ_4$. — Isatin wird mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Weingeist gelinde erwärmt und trocknes Ammoniak hindurch geleitet. Aus der Lösung krystallisirt zuerst Imasatin und aus der abgegossenen Flüssigkeit scheidet sich Isatimid als gelbes Krystallpulver aus, das in heissem Weingeist und wenig Ammoniak wieder gelöst wird. — Gelbe Tafeln, die sich nicht in Wasser lösen, beim Erhitzen schmelzen, sich in Kali mit gelber Farbe unter Ammoniakentwickelung und auch in mit Weingeist vermischter kochender Salzsäure lösen, wobei ein Theil in Isatinsäure oder Isatin verwandelt wird.

Wird die bei der Darstellung des Isatimids von letzterem abgegossene Flüssigkeit im Wasserbade langsam verdunstet, so füllt sie sich plötzlich mit gelben, amorphen Flocken, die Laurent Isatilim nennt. Die Mutterlauge des Isatilims setzt beim Vermischen mit heissem Wasser einen harzigen und das Filtrat einen purpurrothen, krystallinischen Niederschlag ab; letzterer wird mit Weingeist, dem etwas Kali zugesetzt ist, gekocht und die Lösung noch heiss mit Salzsäure neutralisirt, worauf beim Erkalten mikroskopische, feine, in Weingeist unlösliche Nadeln von Amisatin anschiessen.

Phenylimesatin, $Є_{14}H_{10}N_2Θ$ (Engelhardt, Journ. f. prakt. Chem. 65, 261). — Aus der Lösung des Isatins in absolutem Weingeist setzen sich nach dem Vermischen mit Anilin und Kochen kleine, gelbe, sternförmig vereinigte Nadeln ab. — Alkalien und Säuren zerlegen sie beim Kochen in Isatin und Anilin.

Phenylchlorimesatin, $Є_{14}H_9ClN_2Θ$. — Orangegelbe Nadeln oder flache, rothbraune Prismen.

Phenylbromimesatin, $Є_{14}H_9BrN_2Θ$. — Orangegelbe, seideglänzende Nadeln. — Diese Verbindungen zerlegen sich beim Kochen mit Säuren und Alkalien in Anilin und Chlor- oder Bromisatin.

Chlorphenylimesatin, $Є_{14}H_9ClN_2Θ$. — Orangegelbe, haarförmige Krystalle.

Bromphenylimesatin, $Є_{14}H_9BrN_2Θ$. — Gleicht voriger Verbindung. — Von Säuren und Alkalien werden sie in Isatin und Chlor- oder Bromanilin zerlegt.

§. 510. Isatinschwefligsaure Salze. — Die Verbindungen des Isatins mit den sauren schwefligsauren Alkalien können den aldehydschwefligsauren Verbindungen entsprechend betrachtet werden, z. B.:

$$\left.\begin{matrix} S''Θ \\ (Є_7H_{13})K \end{matrix}\right\}Θ_2, \qquad \left.\begin{matrix} S''Θ \\ (Є_8H_6NΘ_2)K \end{matrix}\right\}Θ_2;$$

Oenanthylschwefligsaures Kalium. — Isatinschwefligsaures Kalium.

($Є_8H_6NΘ_2$ = Radical der Isatinsäure); oder auch wie die Verbindungen des Alloxans mit den sauren schwefligsauren Alkalien (S. 411). Wäh-

rend die aldehydschwefligsauren Salze mit Chlorbarium keinen Niederschlag von schwefligsaurem Barium geben, tritt dieses bei den Alloxanverbindungen ein. Von obigen Isatinverbindungen ist nur angegeben, dass Chlorbarium kein schwefligsaures Barium, salpetersaures Silber und essigsaures Blei, dagegen schwefligsaure Salze fällen. Säuren entwickeln aus ihnen schweflige Säure.

Isatinschwefligsaures Ammonium, $C_8H_6(NH_4)NSO_5$, krystallisirt in blassgelben Tafeln beim Verdunsten der Lösung des Isatins in saurem schwefligsaurem Ammonium.

Isatinschwefligsaures Kalium, $C_8H_6KNSO_5 + 3H_2O$. — Isatin wird mit saurem schwefligsaurem Kalium gekocht oder durch die kalische Lösung des Isatins schweflige Säure geleitet. — Glänzende, gelbliche Blättchen, in Wasser und kochendem Weingeist ziemlich, in kaltem Weingeist wenig löslich; beim Erhitzen blähen sie sich auf, werden roth und verlieren das Krystallwasser und liefern in höherer Temperatur eine rothe, nicht krystallisirende Substanz. — Chlor und Jod bilden Schwefelsäure und fällen Isatin oder Chlorsubstitute desselben.

Chlorisatinschwefligsaures Kalium, $C_8H_5KClNSO_5$, besteht aus gelblichen, in Wasser schwer löslichen Schuppen; das correspondirende Salz des Bichlorisatins aus kleinen, gelblichen Nadeln und das des Bibromisatins ist ein gelber, wenig löslicher Niederschlag.

§. 511. Isatyd, $C_{16}H_{12}N_2O_4$ (Erdmann, Journ. f. prakt. Chem. 22, 257; 24, 15. Laurent, Journ. f. prakt. Chem. 25, 436; 28, 346. Ann. 72, 282). — Es verhält sich zum Isatin, wie das Indigweiss zum Indigblau und wird aus dem Isatin bei Einwirkung reducirender Substanzen erhalten:

$$2C_8H_5NO_2 + H_2 = C_{16}H_{12}N_2O_4.$$

In erwärmtem Schwefelammonium wird Isatin gelöst oder die heisse, weingeistige Lösung des Isatins mit zweifach Schwefelammonium vermischt, woraus sich das Isatyd als weisses oder blassrothes, krystallinisches Pulver abscheidet. — Isatin wird mit Zink und verdünnter Schwefelsäure erwärmt und das sich abscheidende Isatyd mit Wasser und kochendem Alkohol gewaschen. — Es besteht aus schmutzig weissen Krystallblättchen oder einem krystallinischen Pulver, das sich kaum in Wasser, wenig in kochendem Weingeist und Aether löst, beim Erhitzen zuerst erweicht und violettbraun wird, dann sich zersetzt und einen in Weingeist löslichen, in rothbraunen Krystallen anschiessenden Körper liefert. — Kochende Salpetersäure verwandelt es zuerst in ein violettes Pulver (Nitrindin?), das sich dann löst und auf Zusatz von Wasser gelbe Flocken liefert. Von weingeistigem Kali wird es in Isatin und Indin zerlegt, welches letztere dann andere Zersetzungsproducte liefert (Gerhardt):

$$2C_{16}H_{12}N_2O_4 + 3KHO = \underset{\text{Isatinsaures Kalium.}}{2C_8H_6KNO_3} + \underset{\text{Indinkalium.}}{C_{16}H_9KN_2O_3} + 3H_2O.$$

Chlorisatyd, $C_{16}H_{10}Cl_2N_2O_4$. — Aus Chlorisatin und Schwefelammonium dargestellt, ist es ein weissliches Pulver, das sich nicht in kaltem Wasser, wenig in kochendem Weingeist löst und daraus beim Erkalten in Krystallrinden wieder abscheidet; bei 120° färbt es sich ohne Gewichtsverlust röthlich, bei 180° bis 200° verliert es Wasser

und bei 220° sublimiren im Vacuum Krystalle von Chlorisatin, während der Rückstand aus Chlorisatin, Chlorindin und unzersetztem Chlorisatyd besteht:

$$2\,C_{16}H_{10}Cl_2N_2O_4 = 2\,\underset{\text{Chlorisatin.}}{C_8H_4ClNO_2} + \underset{\text{Chlorindin.}}{C_{16}H_8Cl_2N_2O_2} + 2\,H_2O.$$

Beim Erwärmen mit Kalilauge bilden sich Chlorisatinsäure, Chlorindin und Chlorisatydsäure.

Bichlorisatyd, $C_{16}H_8Cl_4N_2O_4$. — Es zerfällt bei 220° wie das Bibromisatyd und löst sich in erwärmter Kalilauge mit gelber Farbe, worauf beim Erkalten bichlorisatydsaures Kalium herauskrystallisirt und Salzsäure ein Gemenge von Bichlorisatydsäure und Bichlorindin fällt.

Bibromisatyd, $C_{16}H_8Br_4N_2O_4$. — Es ist blassgelb, wird über 100° braun und zerfällt unter 220° in Bibromisatin und Bibromindin.

Chlorisatydsäure, $C_{16}H_{12}Cl_2N_2O_4$ (?). — Aus der Lösung des Chlorisatyds in warmer Kalilauge krystallisirt chlorisatinsaures Kalium und die Mutterlauge giebt mit Salzsäure einen gelben Niederschlag, der an kochendes Wasser Chlorisatydsäure abgiebt, während Chlorindin ungelöst bleibt. — Die Chlorisatydsäure scheidet sich beim Erkalten als gelbes Pulver ab und das Kaliumsalz wird beim Verdunsten der Lösung nur undeutlich krystallinisch erhalten. — Die Bichlorisatydsäure, $C_{16}H_{10}Cl_4N_2O_4$, ist ein hellgelbes, in kochendem Wasser lösliches Pulver.

Sulfisatyd, $C_{16}H_{12}N_2SO_3$. — Es ist ein weisser, krystallinischer Niederschlag, der sich bei tropfenweisem Zusatz von Kalilauge zu einer weingeistigen Lösung der folgenden Verbindung bildet und noch mit kochendem Weingeist gewaschen wird. In Wasser ist es nicht, in Aether und kochendem Weingeist sehr wenig löslich und krystallisirt aus letzterem in mikroskopischen Schuppen; beim Erhitzen schmilzt es und zersetzt sich, kalte Kalilauge verwandelt es in verschiedene Producte, warme Kalilauge erzeugt Hydrindin.

Bisulfisatyd, $C_{16}H_{12}N_2S_2O_2$. — Durch die heisse, weingeistige Isatinlösung wird Schwefelwasserstoff geleitet, nach 8 Tagen die Flüssigkeit vom Bodensatz (grösstentheils Schwefel) abgegossen, mit wenig Wasser vermischt, filtrirt und das Filtrat mit mehr Wasser geschüttelt, welches braungraues, harziges Bisulfisatyd fällt. — Nach dem Trocknen ist es ein gelbgraues, geschmackloses Pulver, nicht in Wasser, sehr leicht in Weingeist und Aether löslich, daraus aber nicht krystallisirend. Es schmilzt und zersetzt sich beim Erhitzen, wird auch von kochender Salpetersäure und von Brom zersetzt, welches unter anderen Producten Bromindin hervorbringt, löst sich in concentrirter Schwefelsäure bei gelindem Erwärmen, wird von Kalilauge und Ammoniak in Sulfisatyd und andere Producte und von saurem schwefligsaurem Ammonium in Isatan und verschiedene Producte verwandelt.

Isatan, $C_{16}H_{12}N_2O_3$. — Entsteht zuweilen beim Kochen des Bisulfisatyds mit saurem schwefligsaurem Ammonium als weisses Pulver

und setzt sich aus der heissen weingeistigen Lösung in mikroskopischen Krystallen ab; es löst sich wenig in Weingeist, giebt beim Erhitzen ein Gemenge von Isatin und Indin und mit weingeistigem Kali eine gelbe Lösung, aus der Wasser Hydrindin fällt. — Bei derselben Operation soll sich auch sulfisatanigsaures Ammonium, $C_8H_6(NH_4)NSO_4 + H_2O$, bilden.

§. 512. Indin, $C_{16}H_{10}N_2O_2$ (Laurent, Journ. f. prakt. Chem. 25, 445; 47, 159). Isomer mit Indigblau. — Es entsteht bei Einwirkung des Kalis auf Isatyd und Sulfisatyd.

Bisulfisatyd wird mit concentrirter Kalilauge in einer Reibschale zerrieben, nach 5 bis 6 Minuten mit Weingeist vermischt und auf einem Filter mit Weingeist und Wasser gewaschen; dieses rosenrothe Pulver von Indin wird in warmer, starker Kalilauge gelöst und das aus der schwarzen Flüssigkeit nach einigen Stunden herauskrystallisirende Indinkalium mit absolutem Weingeist und dann auf einem Filter mit gewöhnlichem Weingeist gewaschen; es wird in heissem absolutem Weingeist gelöst und Salzsäure zugefügt, worauf sich beim Erkalten mikroskopische Krystalle von Indin absetzen. — Dunkelrosenrothe, mikroskopische feine Nadeln, welche sich nicht in Wasser, sehr wenig in kochendem Weingeist und Aether lösen, von concentrirter Schwefelsäure unverändert mit rother Farbe gelöst werden, beim Erhitzen schmelzen und sich zersetzen, ebenfalls von Kali zersetzt werden, mit Brom Bibromindin, mit Salpetersäure Nitrindin liefern. — In concentrirtem weingeistigem Kali löst es sich in der Wärme mit schwarzer Farbe und beim Erkalten setzen sich kleine schwarze Krystalle von Indinkalium, $C_{16}H_9KN_2O_2$ (oder $C_{16}H_{11}KN_2O_2$, List) ab, die an der Luft feucht werden.

Chlorindin, $C_{16}H_8Cl_2N_2O_2$. — Es entsteht aus dem Chlorisatyd beim Erhitzen und Erwärmen mit Kalilauge. Die kalische Lösung setzt beim Erkalten chlorisatinsaures Kalium, die Mutterlauge auf Zusatz von Essigsäure Chlorisatin und das Filtrat beim Kochen mit Salzsäure Chlorindin ab. — Schmutzig violettes Pulver, unlöslich in Wasser, Weingeist und Salzsäure.

Bichlorindin, $C_{16}H_6Cl_4N_2O_2$, gleicht dem Chlorindin.

Bibromindin, $C_{16}H_6Br_4N_2O_2$. — Beim Behandeln des Indins mit Brom entsteht diese Verbindung. — Sie ist ein violettschwarzes, in Weingeist und Aether wenig lösliches Pulver.

Nitrindin, $C_{16}H_8(NO_2)_2N_2O_2$. — Das beim Kochen des Indins mit Salpetersäure entstehende violette Pulver wird mit Wasser, kochendem Weingeist und Aether gewaschen. — Es ist ein violettes Pulver, das sich beim Erhitzen und bei anhaltendem Kochen mit Salpetersäure zersetzt und sich in Kali mit brauner Farbe löst, woraus es häufig durch Salzsäure wieder gefällt wird.

Hydrindin, $C_{32}H_{22}N_4O_5$. — Weingeistiges Kali erzeugt diese Verbindung aus Indin, Isatyd, Sulf- und Bisulfisatyd. — Das Indin giebt bei anhaltendem Kochen mit concentrirter Kalilauge eine farblose Lösung, aus der sich beim Erkalten Krystalle von Hydrindinkalium absetzen; dieselben krystallisiren aus einer Lösung des Sulfisatyds in schwach erwärmter Kalilauge. Sie werden auf einem Filter so lange gewaschen, bis alles Kali aus-

gezogen ist. — Das Hydrindin krystallisirt aus kochendem Weingeist beim Erkalten in kleinen Nadeln, löst sich nicht in Wasser, wenig in kochendem Weingeist, färbt sich beim Erhitzen über 300° violettbraun und verliert $2 H_2 \Theta$, worauf sich der Rückstand gegen weingeistiges Kali wie Indin verhält, und giebt mit kochender Salpetersäure ein dem Nitrindin gleichendes, violettes Pulver. — Hydrindinkalium, $\mathrm{C}_{32}H_{21}KN_4\Theta + 3 H_2\Theta$. Blassgelbe, glänzende Säulen oder seideglänzende Nadeln, die sich aus der Lösung des Hydrindins in warmer Kalilauge absetzen. Die Lösung in kochendem Weingeist, dem etwas Kali zugesetzt ist, erstarrt auf Zusatz von wenig Wasser beim Erkalten zu einem Krystallbrei; durch viel Wasser wird der Verbindung das Kali entzogen.

Flavindin bildet sich bei der Bereitung des Hydrindin, namentlich wenn längere Zeit mit dem weingeistigen Kali gekocht wird. — Die Mutterlauge, aus welcher die Kaliumverbindung des Hydrindins krystallisirt ist, scheidet auf Zusatz einer Säure ein Gemenge von Hydrindin, Schwefel und Flavindin ab, aus welchem mit Ammoniak letzteres ausgezogen und mit Säuren aus der ammoniakalischen Lösung wieder gefällt wird. — Es besteht aus blassgelben, mikroskopischen, sternförmig vereinigten Nadeln, löst sich wenig in kochendem Wasser und verwandelt sich beim Erhitzen in einen weissen, krystallisirenden, der Benzoesäure gleichenden Körper. — Das Flavindin scheint isomer mit Indigblau und Indin zu sein und seine ammoniakalische Lösung giebt mit Silberlösung einen gelben Niederschlag ($\mathrm{C}_8H_6AgN\Theta_2$?).

Camphergruppe.

§. 513. Der Zusammenhang zwischen den einzelnen Gliedern dieser Gruppe ist nur für einige durch Versuche ermittelt, für die anderen müssen wir durch Schlüsse nach Analogie ihre Beziehungen zu einander festzustellen versuchen.

Für zwei der wichtigsten Glieder — Borneocampher und Laurineencampher — hat Berthelot durch Versuche dargethan, dass sie sich wie ein Alkohol zum Aldehyd verhalten, und er entdeckte auch die zu letzterem gehörige Säure:

$\mathrm{C}_{10}H_{18}\Theta$	—	$\mathrm{C}_{10}H_{16}\Theta$	—	$\mathrm{C}_{10}H_{16}\Theta_2$.
Borneol (Alkohol).		Campher (Aldehyd).		Camphinsäure.

Der Campher zerlegt sich (wie Bittermandelöl) mit weingeistigem Kali in Borneol und Camphinsäure und Borneol liefert bei Einwirkung oxydirender Substanzen Campher.

Der Borneolwasserstoff, $\left.\begin{matrix}\mathrm{C}_{10}H_{17}\\ H\end{matrix}\right\}$ — der sich zum Borneol wie Aethylwasserstoff zum Weingeist verhält —, ist vielleicht das Camphin (oder auch das isomerische Menthen); der zum Borneol in gleichem Verhältniss, wie Elayl zum Weingeist stehende Kohlenwasserstoff ist das Borneen, $\mathrm{C}_{10}H_{16}$.

Wie das Borneol zur Camphinsäure scheint sich der Pfeffermünzcampher zur Campholsäure zu verhalten:

$C_{10}H_{20}O$	—	$C_{10}H_{18}O$	—	$C_{10}H_{18}O_2$.
Pfeffermünzcampher (Alkohol).		? (Aldehyd, isomerisch mit Borneol).		Campholsäure.

Die letztere steht zur Camphersäure in derselben Beziehung wie die Essigsäure zur Oxalsäure:

$$\underset{\text{Campholsäure.}}{C_{10}H_{18}O_2} \quad - \quad \underset{\text{Camphersäure.}}{C_{10}H_{16}O_4},$$

$$\underset{\text{Essigsäure.}}{C_2H_4O_2} \quad - \quad \underset{\text{Oxalsäure.}}{C_2H_2O_4}.$$

Für die Camphersäure besitzt die rationelle Formel $\left.\begin{matrix}C''O\\ C_9H_{14}O\\ H_2\end{matrix}\right\}O_2$ Wahrscheinlichkeit; der bei Einwirkung der Schwefelsäure unter Kohlenoxydentwickelung daraus entstehenden Sulfocamphylsäure käme dann die rationelle Formel $\left.\begin{matrix}S''O_2\\ C_9H_{14}O\\ H_2\end{matrix}\right\}O_3$ zu. Die Atomgruppe $C_9H_{14}O$, das Phoron, wird bei der Destillation der Camphersäure mit Kalk isolirt und sie entspricht dem Anisol C_7H_8O, welches auf gleiche Weise aus der Anissäure gewonnen wird. Wie das letztere als Methyl-Phenyläther, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\ CH_3\end{matrix}\right\}O$, betrachtet wird, so ist das Phoron vielleicht die Methylverbindung eines noch unbekannten Alkohols, $C_8H_{12}O$ (nach Angaben Chautard's soll eine Verbindung Camphren die Zusammensetzung $C_8H_{12}O$ besitzen, diese sind aber unten widerlegt). — Phoron und Campher besitzen die Zusammensetzung der Glieder einer homologen Reihe und von beiden ist das gleiche Verhalten gegen Phosphorsäureanhydrid nachgewiesen:

$$\underset{\text{Phoron.}}{C_9H_{14}O} - H_2O = \underset{\text{Cumol.}}{C_9H_{12}}; \quad \underset{\text{Campher.}}{C_{10}H_{16}O} - H_2O = \underset{\text{Cymol.}}{C_{10}H_{14}}.$$

Das Phoron könnte endlich noch der Aldehyd eines mit dem Borneol homologen, aber noch unbekannten Alkohols, $C_9H_{16}O$, sein, dessen vom Typus $\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}$ sich ableitende Verbindungen vermuthlich die Kohlenwasserstoffe:

$$\underset{\text{Camphylwasserstoff (Campholen).}}{\left.\begin{matrix}C_9H_{15}\\ H\end{matrix}\right\}} \quad \text{und} \quad \underset{\text{Camphyl.}}{\left.\begin{matrix}C_9H_{15}\\ C_9H_{15}\end{matrix}\right\}}$$

sind, die bei Einwirkung der Phosphorsäure auf Camphersäure entstehen; ein mit dem Camphylwasserstoff vielleicht identischer Kohlenwasserstoff tritt bei der Destillation der Campholsäure mit Phosphorsäureanhydrid auf.

§. 514. Borneol, Borneocampher, Camphol, $C_{10}H_{18}O$. — Es findet sich in den Höhlungen alter Stämme von Dryobalanops

Camphora, eines auf Sumatra, seltener auf Borneo wachsenden Baums, und wurde zuerst von Pelouze (Ann. 40, 326) untersucht. — Das im Baldrianöl vorkommende Borneen (Valeren), $\mathrm{C}_{10}\mathrm{H}_{16}$, wird bei längerem Stehen mit Kalilauge in Borneol verwandelt und letzteres verflüchtigt sich bei der Destillation (Gerhardt, Ann. 45, 38; siehe unter Baldrianöl). — Der gemeine Campher zerlegt sich bei acht- bis zehnstündigem Erhitzen mit weingeistigem Kali im zugeschmolzenen Rohr in Borneol und Camphinsäure (Berthelot, Ann. 112, 363). Der Bernstein (1 Kilogr.) liefert bei der Destillation mit verdünnter Kalilauge Borneol (3 Grm.) (Berthelot und Buignet, Ann. 115, 244). — Das beim Erhitzen des Camphers mit 1/2 Th. Kalihydrat und 5 bis 6 Th. Weingeist entstandene Product wird mit Wasser behandelt, das abgeschiedene Gemenge von Borneol und Campher durch Abpressen und Sublimation von Oel befreit, dann mehrere Stunden mit 2 Th. Stearinsäure auf 200° im zugeschmolzenen Rohr und endlich im offenen Gefäss anhaltend auf 160° erhitzt, wobei Campher und unverbundenes Borneol sich verflüchtigen und ein Gemenge von Stearinsäure und Stearinsäure-Borneoläther zurückbleibt; dieses wird mit fein gepulvertem Natronkalk mehrere Stunden auf 120° erhitzt, bei welcher Operation das Borneol sublimirt. — Das Borneol bildet leicht zerreibliche kleine Krystalle, riecht nach gemeinem Campher und zugleich nach Pfeffer, schmeckt brennend, schmilzt bei 198°, siedet bei 212° (Pelouze; etwas unter 220° Berthelot) und lenkt die Polarisationsebene nach rechts: $[\alpha] = + 33^{\circ},4$ für natürlich vorkommendes Borneol; $[\alpha] = + 44^{\circ},9$ für das aus Campher dargestellte Borneol; $[\alpha] = + 4^{\circ},5$ für Borneol aus Bernstein. Es löst sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether.

Beim Erhitzen mit Salpetersäure verwandelt sich das Borneol in gemeinen Campher:

$$\mathrm{C}_{10}\mathrm{H}_{18}\mathrm{O} + \mathrm{O} = \mathrm{C}_{10}\mathrm{H}_{16}\mathrm{O} + \mathrm{H}_2\mathrm{O}.$$

Bei der Destillation mit Phosphorsäureanhydrid geht Borneen, $\mathrm{C}_{10}\mathrm{H}_{16}$, über.

Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure entsteht Borneolchlorür, $\mathrm{C}_{10}\mathrm{H}_{17}\mathrm{Cl}$, und mit Stearinsäure und Benzoesäure auf 200° im zugeschmolzenen Rohr Stearinsäure- oder Benzoesäure-Borneoläther.

Borneolchlorür, $\mathrm{C}_{10}\mathrm{H}_{17}\mathrm{Cl}$ $\left(\begin{matrix}\mathrm{C}_{10}\mathrm{H}_{17}\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right\}\Big)$ (Berthelot, l. c.). — Borneol wird mit 8 bis 10 Th. concentrirter wässriger Salzsäure acht bis zehn Stunden auf 100° in zugeschmolzenen Röhren erhitzt, das Product mit Kali und Wasser gewaschen und aus Weingeist umkrystallisirt. — Krystallinische Verbindung, die dem salzsauren Terpentinöl in den meisten Eigenschaften gleicht, die Polarisationsebene aber weniger nach rechts ablenkt; sie schmilzt und sublimirt unter geringem Salzsäureverlust beim Erhitzen und zerlegt sich beim Glühen mit Kalk in Borneol und Chlorcalcium.

Stearinsäure-Borneoläther, $\mathrm{C}_{28}\mathrm{H}_{52}\mathrm{O}_2$ $\left(\begin{matrix}\mathrm{C}_{18}\mathrm{H}_{35}\mathrm{O}\\ \mathrm{C}_{10}\mathrm{H}_{17}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}\Big)$ (Berthelot, l. c.). Darstellung siehe oben. — Zähflüssiges, farbloses, geruchloses, flüchtiges Oel, das nach einiger Zeit zu einer krystallinischen Masse erstarrt.

Benzoesäure-Borneoläther, $Ͼ_{17}H_{22}Θ_2$ $\left(\begin{matrix}Ͼ_7H_5Θ\\ Ͼ_{10}H_{17}\end{matrix}\right\}Θ\Big)$ (Berthelot, l. c.). — Borneol und Benzoesäure erhitzt man acht bis zehn Stunden auf 200°, wäscht das Product mit Kalilauge und erhitzt es so lange auf 150°, als noch Geruch nach Campher wahrzunehmen ist. — Farbloses, geruchloses, in Weingeist und Aether lösliches Oel, das mit Natronkalk bei 120° Borneol und benzoesaures Natrium liefert.

Linksdrehendes Borneol (Jeanjean, Ann. 101, 94). — Es scheidet sich beim Stehen des Krappfuselöls ab und sublimirt beim Erhitzen desselben, wenn der Siedepunkt über 220° gestiegen ist. — Es lenkt die Polarisationsebene so weit nach links, als das aus Dryobalanops Camphora gewonnene Borneol nach rechts, gleicht in den übrigen Eigenschaften diesem letzteren.

Mit dem Borneol isomerisch sind Cajeputöl, Corianderöl und Osmitesöl.

Cajeputöl wird aus den Blättern von Melaleuca trinervis mit Wasser gewonnen. Es ist blassgrün, dünnflüssig, riecht gewürzhaft, besitzt das spec. Gew. von etwa 0,92, siedet bei 175° und löst sich leicht in Weingeist. Beim Vermischen mit Salpetersäure oder concentrirter Schwefelsäure färbt es sich dunkler und verschluckt Chlorwasserstoff, sich damit blau, zuletzt amethystroth färbend (Pfaff, Leverköhn, Schönfelder, Guibourt, Döbereiner, Blanchet, Stickel, Zeller).

Corianderöl. — Die Früchte von Coriandrum sativum werden mit Wasser destillirt. Farbloses, nach Coriander riechendes Oel, von 0,871 spec. Gew. und bei 150° siedend. — Mit Jod zusammengebracht explodirt es; von rauchender Salpetersäure wird es verharzt; über Phosphorsäureanhydrid wiederholt destillirt geht ein widerlich riechendes Oel $Ͼ_{10}H_{16}$ über; trockner Chlorwasserstoff wird absorbirt und es entsteht eine flüssige Verbindung, wahrscheinlich $Ͼ_{10}H_{17}Cl$ (Trommsdorff. Kawalier, Ann. 84, 351).

Osmitesöl. — Wird aus einer südafrikanischen Pflanze, Osmitopsis astericoïdes dargestellt. Farbloses, dünnflüssiges, unangenehm nach Campher und Cajeputöl riechendes Oel, von 0,921 spec. Gew. und zwischen 178° und 188° siedend (Gorup-Besanez, Ann. 89, 214).

§. 515. Campher (gemeiner Campher, Laurineencampher), $Ͼ_{10}H_{16}Θ$. — Er wurde im fünften Jahrhundert durch die Araber in Europa bekannt. Er findet sich in allen Theilen des in China und Java einheimischen Campherbaumes (Laurus Camphora) und wird durch Erhitzen des Holzes mit Wasser in eisernen Destillirapparaten, deren thönerner Helm mit Reisstroh ausgelegt ist, gewonnen; der am Stroh sich absetzende Campher wird (in Europa) durch Sublimation in gläsernen Gefässen gereinigt. — Er bildet sich aus dem Borneocampher, $Ͼ_{10}H_{18}Θ$, beim Erhitzen mit Salpetersäure (Pelouze, Ann. 40, 326) und soll ferner entstehen aus dem Camphen, $Ͼ_{10}H_{16}$, bei Behandlung mit Platinmohr (Berthelot, Ann. 110, 367), aus dem Campheröl mit Salpetersäure (Liebig, Ann. 31, 72), bei der Destillation des Bernsteins mit Salpetersäure (Döpping, Ann. 49, 353), aus dem Baldrianöl mit Salpetersäure (Rochleder, Ann. 44, 1. Nach Pierlot ist der Baldriancampher $Ͼ_{12}H_{20}Θ$), beim Eintropfen von Salveiöl in rauchende Salpetersäure und Destilliren der Lösung mit Wasser (Rochleder, l. c.), bei Destillation des Rainfarnöls mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure (Vohl, Centralbl. 1853, 319) und bei Einwirkung des Chlors auf Sassafrasöl (Faltin, Ann. 87, 376).

Der Campher ist eine weisse, durchscheinende, krystallinische Masse, bildet bei sehr langsamem freiwilligem Sublimiren sechsseitige Tafeln, riecht eigenthümlich aromatisch, schmeckt brennend und heiss, lässt sich mit dem Messer schneiden, schwierig pulvern, nach dem Befeuchten mit Weingeist leichter, hat bei 0° das spec. Gew. 1,0, bei 10° das spec. Gew. 0,992, geräth in kleinen Stücken auf Wasser geworfen in rotirende Bewegung, verdampft schon bei gewöhnlicher Temperatur, schmilzt bei 175° und siedet unzersetzt bei 204°. Das Rotationsvermögen in alkoholischer Lösung ist $[\alpha] = + 47^{\circ},4$. — Er löst sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist, Aether, Eisessig, den flüchtigen und fetten Oelen, auch in concentrirter Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure.

Der Campher brennt beim Entzünden mit russender Flamme. — Wässrige Kalilauge lässt den Campher unverändert. Bei acht- bis zehnstündigem Erhitzen auf 180° bis 200° mit weingeistigem Kali zerlegt er sich in Camphinsäure und Borneocampher (Berthelot, Ann. 112, 363).

Wird er in Dampfform über erhitzten Natronkalk geleitet, so bildet sich Campholsäure (Delalande, Ann. 38, 337). Leitet man Campher in Dampfform durch ein rothglühendes mit Kalkstückchen gefülltes Rohr, so geht ein eigenthümlich riechendes, bei 75° siedendes Oel über, das leichter als Wasser ist (Frémy, Ann. 15, 287. Derselbe nennt es Camphron und giebt die Formel $C_{30}H_{44}O$; berechnet man den von Frémy gefundenen Sauerstoff auf Campher, welcher vielleicht beigemengt war, so bleibt ein Kohlenwasserstoff von der Formel C_9H_{12}). — Leitet man den Campherdampf über rothglühendes Eisen, so sollen Wasser und Benzol oder ein isomerischer Kohlenwasserstoff entstehen, der bei 140° siedet (D'Arcet, Ann. 28, 83).

Der Campher zerlegt sich beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid oder Chlorzink in Wasser und Cymol (Delalande, Ann. 38, 342. Gerhardt).

Beim Kochen mit Salpetersäure oder mit übermangansaurem Kalium wird er in Camphersäure verwandelt; beim Kochen mit Salpetersäure entsteht gleichzeitig eine syrupförmige, in Wasser leicht lösliche Säure in bedeutender Menge, wahrscheinlich Nitrocamphersäure.

Bei mehrstündigem Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf 100° entsteht eine dem Phoron isomerische Verbindung (Limpricht, Schwanert). Mit Schwefelsäureanhydrid entsteht bei guter Abkühlung eine braune weiche Masse, aus der Wasser unveränderten Campher abscheidet. Campher verschluckt Schwefligsäuregas, Chlorwasserstoff und Untersalpetersäure und zerfliesst damit zu farblosen oder gelblichen Flüssigkeiten.

Trocknes Chlor wird von Campher im Sonnenlicht in geringer Menge aufgenommen und bei 170° verflüchtigt er sich in dem Gase unverändert; mit feuchtem Chlor bildet sich die flüssige Verbindung von Salzsäure mit Campher (Claus, Journ. f. prakt. Chem. 25, 275). Antimonchlorid und Campher zersetzen sich bei 100° unter stürmischer Salzsäureentwickelung und aus dem Campher wird ein rothbraunes,

in Weingeist lösliches, sehr angenehm, aber nicht nach Campher riechendes weiches Harz gebildet, das bei der Destillation Salzsäure und ein wohlriechendes Oel liefert und Kohle hinterlässt (Claus, l. c.).

Das Verhalten gegen Phosphorchlorid ist von Gerhardt (Traité 3, 694) und Pfaundler (Ann. 115, 29) untersucht. — Gleiche Aequivalente Phosphorchlorid und Campher werden schon beim Mischen in der Kälte breiartig, geben bei 60° Salzsäure in Menge ab und Wasser fällt nach Aufhören der Salzsäureentwickelung weisse Flocken, die aus Weingeist in federförmigen Krystallen anschiessen. Die Zusammensetzung dieser Verbindung ist $C_{10}H_{15}Cl$; sie ist bei gewöhnlicher Temperatur weich und knetbar, schmilzt bei etwa 60°, sublimirt und zersetzt sich bei Erhöhung der Temperatur; auch bei gewöhnlicher Temperatur verdampft sie ziemlich rasch; in Wasser ist sie nicht, in kaltem Weingeist wenig löslich, riecht nach Campher und lenkt die Polarisationsebene nicht ab. — Beim Erhitzen von 2 Aeq. Phosphorchlorid mit 1 Aeq. Campher verschwindet erst über 100° das Phosphorchlorid und Wasser fällt ein Oel, das nach einigen Tagen fest wird und nach dem Abpressen aus alkoholischer Lösung Krystalle absetzt, die denen der vorigen Verbindung gleichen; ihre Zusammensetzung ist $C_{10}H_{16}Cl_2$. Diese Verbindung verliert über Schwefelsäure Salzsäure, indem sie wahrscheinlich in $C_{10}H_{15}Cl$ übergeht, ist weich, schmilzt bei 70°, sublimirt und zersetzt sich theilweise in höherer Temperatur und verflüchtigt sich auch etwas bei gewöhnlicher Temperatur; in Wasser ist sie nicht, in kaltem Weingeist wenig löslich und die Lösung lenkt die Polarisationsebene nach links. — Die Verbindung $C_{10}H_{15}Cl$ verliert bei anhaltendem Erhitzen Salzsäure und wird durch Kalium in ein unzersetzt siedendes Oel, wahrscheinlich $C_{10}H_{14}$, verwandelt.

Chlor verwandelt den in Phosphorchlorür gelösten Campher in Chlorsubstitute. Das Product $C_{10}H_{12}Cl_4O$ entsteht bei vollständiger Sättigung der Lösung mit Chlor, wobei zuletzt auf 100° erhitzt wird; nach dem Waschen mit Wasser ist es ein grünliches, dickflüssiges Oel, das gewürzhaft riecht, in Weingeist und Aether leicht löslich ist und sich über 100° zersetzt. Wird es bei 100° anhaltend mit Chlorgas behandelt, so entsteht $C_{10}H_{10}Cl_6O$, welches Wachsconsistenz hat, sonst dem vorigen Product gleicht und durch Chlor nicht weiter verändert wird (Claus, l. c.).

Brom löst den Campher in reichlicher Menge und nach einigen Stunden setzen sich zuweilen schöne rothe Prismen von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O, Br_2$ ab; sie zerfliessen an der Luft und zersetzen sich schnell in Brom und Campher, verwandeln sich mit Wasser in eine rothe Flüssigkeit, die sich nach und nach unter Abscheidung von Campher zersetzt, und entwickeln beim Erhitzen Brom, etwas Bromwasserstoff und hinterlassen wenig veränderten Campher (Laurent, Journ. f. prakt. Chem. 28, 333).

Die Lösung des Camphers in Brom giebt mit Phosphorbromür ölige Bromsubstitute des Camphers (Claus, l. c.).

Gleiche Theile Jod und Campher bilden beim Zusammenreiben ein braunes, dickflüssiges Gemisch, das nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich ist und bei der Destillation Jodwasserstoff, Camphin ($€_9 H_{16}$), Colophen — veilchenartig riechendes, dickes, gelbliches Oel, von sehr hohem Siedepunkte und vielleicht identisch mit dem Colophen aus Terpentinöl — und Camphokreosot — gelbliches Oel, wie Kreosot riechend und schmeckend und wie dasselbe sich gegen Kali verhaltend, aber leichter als Wasser (nach Schweizer (Journ. f. prakt. Chem. 26, 118) identisch mit dem Carvacrol aus Kümmelöl) — übergehen lässt, während im Rückstande Camphoresin — dem Asphalt ähnliches Harz — bleibt (Claus, l. c.).

Linksdrehender Campher. — Er gleicht vollkommen dem vorhergehenden Campher (Schmelzpunkt 175⁰, Siedepunkt 204⁰), lenkt aber die Polarisationsebene so weit nach links ab, als dieser nach rechts. — Man gewinnt ihn aus dem Oel von Matricaria Parthenium durch Abkühlen auf — 5⁰ (Dessaignes und Chautard, Ann. 68, 342) und aus dem Krappfuselöl, aus welchem bei der Destillation über 230⁰ linksdrehendes Borneol sich verflüchtigt, das bei Behandlung mit Salpetersäure linksdrehenden Campher liefert (Jeanjean, Ann. 101, 94).

Ein optisch unwirksamer Campher scheidet sich aus dem Lavendelöl ab (Biot, Compt. rend. 15, 710).

Gleiche Zusammensetzung mit dem Campher besitzen das flüchtige Oel des Wermuths (Artemisia absinthium), von Pulegium micranthum, Menta pulegium (Poleyöl) und vielleicht von Matricaria Chamomilla.

Das Wermuthöl ist grün, riecht nach Wermuth, besitzt bei 24⁰ das spec. Gew. 0,973, nach wiederholtem Rectificiren über Kalk den Siedepunkt 205⁰ und lenkt die Polarisationsebene nach rechts: $[\alpha] = + 20^0,6$. — Mit Salpetersäure liefert es ein nicht krystallisirendes Harz, mit Phosphorsäureanhydrid Cymol und mit Phosphorchlorid eine Verbindung $€_{10}H_{15}Cl$ (Leblanc, Zeller, Sachse).

Oel von Pulegium micranthum (in den südlichen Steppen Russlands wachsend). Es ist dünnflüssig, gelblich, riecht nach Pfeffermünz- und Salveiöl, besitzt bei 17⁰ das spec. Gew. 0,932, siedet bei etwa 227⁰ und wird bei — 17⁰ nicht fest. — An der Luft nimmt es Sauerstoff auf und wird dick, mit Salpetersäure, chromsaurem Kalium und Schwefelsäure und mit schmelzendem Kalihydrat bildet es Essigsäure und homologe Säuren und zerlegt sich beim Kochen mit concentrirter Kalilauge in ein Harz und ein flüchtiges Oel (Buttlerow, Centralbl. 1854, 359).

Das Poleyöl siedet zwischen 183⁰ und 188⁰ und besitzt das spec. Gew. 0,9255 (Kane).

Kamillenöl, $€_{10}H_{16}\Theta$ (?) (Zeller, Buchner's Repert. 25, 467. Steer, ibid. 61, 85. Bornträger, Ann. 49, 244). — Die Blüthen von Matricaria Chamomilla werden mit Wasser oder Wasserdampf destillirt und das auf dem wässrigen Destillat schwimmende Oel abgehoben. — Dunkelblaues, fast undurchsichtiges Oel, das stark nach Kamillen riecht, das spec. Gew. 0,92 bis 0,94 besitzt, bei 12⁰ völlig flüssig, bei 5⁰ dickflüssig, bei — 6⁰ fest ist, an der Luft verharzt, bei der Destillation für sich braunes Harz hinterlässt und mit Salpetersäure sich grün, dann braun färbt und beim Erwärmen damit in ein Harz verwandelt wird.

§. 516. **Camphinsäure**, $C_{10}H_{16}O_2$ (?) (Berthelot, Ann. 112, 363). — Sie entsteht aus dem Campher beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge zugleich mit Borneocampher:

$$\underset{\text{Campher.}}{2\,C_{10}H_{16}O} + H_2O = \underset{\text{Borneocampher.}}{C_{10}H_{18}O} + \underset{\text{Camphinsäure.}}{C_{10}H_{16}O_2}.$$

In zugeschmolzenen Röhren erhitzt man Campher mit alkoholischer Kalilauge längere Zeit auf 100° oder kürzere (mehrere Stunden) auf 180°, behandelt die Masse mit Wasser, welche den Borneocampher ungelöst lässt, das überschüssige Alkali und das camphinsaure Salz aber auflöst, verdampft den Auszug zur Entfernung des Weingeistes, versetzt mit Schwefelsäure, bis die Flüssigkeit nur noch schwach alkalisch reagirt, entfernt das schwefelsaure Kalium grösstentheils durch Krystallisation und entzieht das camphinsaure Kalium dem Rückstande mit Weingeist, welcher es beim Verdunsten als zerfliesslichen Syrup hinterlässt. Schwefelsäure scheidet daraus die Camphinsäure ab. — Sie ist eine fast feste Masse, schwerer als Wasser und unlöslich darin, leicht löslich in Weingeist, zersetzt sich beim Erhitzen und wird von siedender Salpetersäure in eine Nitroverbindung (nicht in Camphersäure) verwandelt. — Die Lösungen der camphinsauren Alkalien werden nicht von den Salzen der alkalischen Erden, aber von Silber-, Kupfer-, Blei-, Zink- und Eisensalzen gefällt.

§. 517. **Campholsäure**, $C_{10}H_{18}O_2$. — Sie wurde von Delalande (Ann. 38, 337) und Barth (Ann. 107, 249) untersucht.

In einem verschlossenen Rohr leitet man über Natronkalk bei 300° bis 400° Campherdämpfe hin und her, zieht das Product mit kochendem Wasser aus und sättigt das Filtrat mit einer Säure; die abgeschiedene Campholsäure wird mit Wasser gewaschen und getrocknet. — Sie ist weiss, reagirt sauer, löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether und krystallisirt aus diesen Lösungen, schmilzt bei 80° und siedet unverändert bei 250°. — Mit Kalihydrat geschmolzen liefert sie eine schaumige Masse und entwickelt in höherer Temperatur einen gewürzhaft riechenden Rauch (keine Essigsäure und Caprinsäure). Mit Phosphorsäureanhydrid erhitzt liefert sie Campholen und wahrscheinlich Kohlenoxyd:

$$C_{10}H_{18}O_2 = CO + H_2O + \underset{\text{Campholen.}}{C_9H_{16}}.$$

Bei trockner Destillation des Calciumsalzes tritt öliges Campholon, $C_{19}H_{34}O$, auf.

Campholsaures Calcium, $2(C_{10}H_{17}CaO_2) + H_2O$, wird als weisses Krystallpulver von Chlorcalcium aus dem Ammoniumsalz der Säure gefällt. — Campholsaures Silber, $C_{10}H_{17}AgO_2$, ist ein käsiger Niederschlag.

§. 518. **Camphersäure**, $C_{10}H_{16}O_4$. — Sie wurde 1785 von Kosegarten entdeckt, später von Bouillon-Lagrange, Buchholz, Brandes (Schweigg. Journ. 38, 269), Liebig (Ann. 22, 38), Laurent (Journ. f. prakt. Chem. 11, 287; 35, 501), Malaguti (Journ. f. prakt. Chem. 11, 294; 67, 277); Walter (Ann. 36, 59; 48, 248) und Anderen untersucht. — Die Camphersäure entsteht bei der Oxydation des Cam-

phers mit Salpetersäure. Man kennt verschiedene Modificationen, die in allen ihren Eigenschaften, mit Ausnahme des Verhaltens gegen die Polarisationsebene, vollkommen gleich sind: Rechtscamphersäure aus dem rechtsdrehenden Laurineencampher; Linkscamphersäure aus dem linksdrehenden Matricariacampher dargestellt; letztere lenkt die Polarisationsebene genau so weit nach links, wie erstere nach rechts ab (für die Lösung in Essigsäure oder Weingeist ist $[\alpha] = +$ oder $- 38^0$ bis 39^0) und beim Verdunsten einer Lösung, welche gleichviel von jeder Säure enthält, resultirt eine optisch unwirksame Paracamphersäure. Dieselben Verhältnisse finden sich bei der Rechts- und Linksweinsäure und der Traubensäure (§. 234) (Chautard, Ann. 101, 97). — Der Campher wird in einer tubulirten Retorte so lange mit 10 bis 12 Th. starker Salpetersäure unter häufigem Zurückgiessen des Destillats gekocht, bis er sich vollständig gelöst hat, die Lösung verdunstet, mit Wasser vermischt und der Niederschlag aus heissem Wasser umkrystallisirt. — Die Camphersäure bildet sich rascher, wenn der Campher mit 4 bis 5 Th. starker Salpetersäure (1,34 spec. Gew.) erhitzt und von Zeit zu Zeit rauchende Salpetersäure nachgegossen wird. — Die Camphersäure bildet kleine, rhombische Säulen, besitzt keinen Geruch, einen schwach sauren Geschmack, schmilzt bei $62^0,5$ und erstarrt wieder krystallinisch, sublimirt in höherer Temperatur und zerlegt sich dabei in Wasser und Anhydrid, löst sich schwer in kaltem, viel mehr in heissem Wasser und leicht in Weingeist, Aether, den flüchtigen und fetten Oelen.

Ausser bei der Destillation liefert die Camphersäure das Anhydrid, wenn sie in kalter concentrirter Schwefelsäure gelöst und mit Wasser wieder gefällt, wenn sie mit Phosphorchlorid destillirt und wenn ihr Kalium- oder Natriumsalz mit Perchloräther (S. 136. Malaguti, Journ. f. prakt. Chem. 67, 278) destillirt wird. — Bei der Auflösung in rauchender Schwefelsäure oder beim Erwärmen der Lösung in englischer Schwefelsäure auf 60^0 entsteht unter Kohlenoxydentwickelung Sulfocamphylsäure:

$$C_{10}H_{16}O_4 + SH_2O_4 = \underset{\text{Sulfocamphylsäure.}}{C_9H_{16}SO_6} + CO + H_2O.$$

Die Camphersäure entwickelt beim Erhitzen mit syrupdicker Phosphorsäure auf 195^0 Kohlenoxyd und zwei Kohlenwasserstoffe, C_9H_{16} (Siedepunkt 123^0) und $C_{18}H_{30}$? (Siedepunkt 250^0), im Rückstande bleibt viel Kohle, aber keine sogenannte gepaarte Phosphorsäure (Gille). Phosphorsäureanhydrid scheint ähnlich zu wirken (Walter).

Camphersaures Calcium liefert bei der Destillation Phoron, Kohlensäure und Wasser:

$$C_{10}H_{16}O_4 = \underset{\text{Phoron.}}{C_9H_{14}O} + CO_2 + H_2O.$$

Die Camphersäure passirt den thierischen Organismus unverändert.

Die Camphersäure bildet neutrale und saure Salze; neutrale Salze mit zwei verschiedenen Metallen haben trotz wiederholter Versuche nicht erhalten werden können. Die neutralen Salze der leichten Metalle sind sehr auflöslich in Wasser (nach Bouillon schwer, nach Bran-

des leicht löslich; die Angaben des letzteren sind durch Versuche von Kempen und Gille bestätigt).

Das Kaliumsalz, $Є_{10}H_{14}K_2Θ_4$, und Natriumsalz, $Є_{10}H_{14}Na_2Θ_4$, sind zerfliesslich und schwierig in Krystallen zu erhalten. — Das Bariumsalz, $Є_{10}H_{14}Ba_2Θ_4 + 5H_2Θ$ und $4H_2Θ$, krystallisirt in zu Büscheln vereinigten Säulen und verliert bis 150° $4H_2Θ$, bis 200° $5H_2Θ$; es löst sich sehr leicht in Wasser. Ein saures Salz, $Є_{10}H_{15}BaΘ_4, Є_{10}H_{16}Θ_4$, scheidet sich in schwer löslichen Krystallen ab, wenn eine Lösung der Camphersäure nur zur Hälfte mit kohlensaurem Barium neutralisirt wird, und lässt sich aus heissem Wasser umkrystallisiren. Das Salz $Є_{10}H_{15}BaΘ_4$ konnte nicht erhalten werden (Gille). — Das Calciumsalz, $Є_{10}H_{14}Ca_2Θ_4 + 8H_2Θ$, bildet leicht lösliche Krystalle (Gille). — Das Magnesiumsalz schiesst in leicht löslichen Krystallen mit verschiedenem Wassergehalt an: $Є_{10}H_{14}Mg_2Θ_4 + 12H_2Θ$; $2(Є_{10}H_{14}Mg_2Θ_4) + 15H_2Θ$ und $27H_2Θ$. — Das Eisen[oxyd]salz ist ein hellbrauner voluminöser Niederschlag. — Das Bleisalz, $Є_{10}H_{14}Pb_2Θ_4$, ist ein weisser Niederschlag, der sich beim Erhitzen in Bleioxyd und Camphersäureanhydrid zerlegt. — Das Silbersalz, $Є_{10}H_{14}Ag_2Θ_4$, ist ebenfalls ein weisser Niederschlag.

Beim Kochen des Camphersäureanhydrids mit Lösungen der Alkalien entstehen eigenthümliche, mit den camphersauren isomere Salze.

Beim Abdampfen der salpetersauren Lösung der Camphersäure in einer Porzellanschale erhielt Blumenau (Ann. 67, 119) eine zähflüssige Masse, aus deren Lösung in heissem Wasser sich beim Erkalten Krystallkörner absetzten; diese schmolzen schwierig, sublimirten unzerzetzt, aber nicht krystallinisch, lösten sich schwierig in Wasser, reagirten sauer und bildeten mit den Metallen Salze.

Aether der Camphersäure.

Bei Digestion der Alkohole mit Camphersäure und Schwefelsäure oder Salzsäure entstehen nur die sauren Aether, welche sich bei der Destillation in Wasser, Camphersäureanhydrid und den neutralen Aether zerlegen, z. B.:

$$2Є_{10}H_{15}(Є_2H_5)Θ_4 = Є_{10}H_{14}(Є_2H_5)_2Θ_4 + Є_{10}H_{14}Θ_3 + H_2Θ.$$

Aethylcamphersäure. — Camphersäure-Aethyläther. — Camphersäureanhydrid.

Methylcamphersäure, $Є_{10}H_{15}(ЄH_3)Θ_4$ (Loir, Journ. f. prakt. Chem. 58, 278). Ueber Darstellung vergl. Aethylcamphersäure. — Sie krystallisirt in Nadeln oder Tafeln, löst sich leicht in Weingeist und Aether, wenig in Wasser, schmilzt bei 68° und zerlegt sich bei der Destillation (siehe oben); $[\alpha] = + 51°,4$ für den gelben Strahl. Sie reagirt sauer und giebt mit Bleizucker und essigsaurem Kupfer krystallinische Niederschläge.

Aethylcamphersäure, $Є_{10}H_{15}(Є_2H_5)Θ_4$ (Malaguti, Ann. 22, 45). — 2 Th. Camphersäure werden mit 4 Th. absolutem Weingeist und 1 Th. Schwefelsäure destillirt; das etwa die Hälfte betragende Destillat wird zurückgegossen und aus dem Rückstande in der Retorte mit Wasser die Aethylcamphersäure gefällt; zur Reinigung wird sie mit Wasser gewaschen, in Kalilauge gelöst, wieder mit Salzsäure gefällt, dann nach dem Waschen mit Wasser in Weingeist gelöst und aus dieser Lösung durch Verdunsten gewonnen.

Die Aethylcamphersäure ist eine wasserhelle, syrupdicke Flüssigkeit, von 1,095 spec. Gew. bei 20°,6, die schwach und eigenthümlich riecht und bitter, aber nicht sauer schmeckt, sich nicht in Wasser,

sehr wenig in Weingeist und Aether löst. Bei 196° beginnt sie unter Zersetzung zu sieden. — Die Aethylcamphersäure reagirt sauer, bildet mit den Metallen der Alkalien und alkalischen Erden leicht, mit den übrigen Metallen schwer oder nicht lösliche Verbindungen. — Das Silbersalz, $\text{Є}_{10}H_{14}Ag(\text{Є}_2H_5)\Theta_4$, ist ein gallertartiger Niederschlag.

Camphersäure-Aethyläther, $\text{Є}_{10}H_{14}(\text{Є}_2H_5)_2\Theta_4$ (Malaguti, l. c.). — Das Destillat der Aethylcamphersäure wird in kochendem Weingeist gelöst, die vom herauskrystallisirenden Camphersäureanhydrid abgegossene Mutterlauge mit Wasser gefällt, das abgeschiedene Oel mit verdünnter Kalilauge gewaschen, im Vacuum getrocknet und destillirt.

Der Camphersäure-Aethyläther ist ein bernsteingelbes Oel von 1,029 spec. Gew. bei 16°, das stark und unangenehm riecht, bitter schmeckt, bei 285° bis 287° siedet, unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist und Aether ist, sich leicht in concentrirter Schwefelsäure löst und daraus durch Wasser wieder gefällt wird; nach dem Erhitzen der Lösung in Schwefelsäure, wobei keine schweflige Säure auftritt, scheidet Wasser ihn nicht mehr ab. Salzsäure und Salpetersäure sind selbst in der Hitze ohne Einwirkung, wässriges Kali zerlegt ihn erst bei anhaltendem Kochen in Weingeist und Camphersäure und Ammoniakgas zerlegt ihn nicht.

Trocknes Chlor im Ueberschuss in den Camphersäureäthyläther geleitet, bildet ein wasserhelles, dickflüssiges Oel: $\text{Є}_{10}H_{14}(\text{Є}_2H_3Cl_2)_2\Theta_4$ (Malaguti, Ann. 32, 33); dasselbe riecht angenehm, löst sich nicht in Wasser, in 8 Th. Weingeist und Aether, besitzt bei 14° das spec. Gew. 1,386, wird beim Erwärmen dünnflüssig und zersetzt sich dann und wird durch weingeistiges Kali in camphersaures, essigsaures und Chlorkalium verwandelt.

Camphersäure-Glyceryläther, Campherin, entsteht beim Erhitzen der Camphersäure mit Glycerin auf 200°; die Masse wird nach dem Erkalten mit wässrigem kohlensaurem Kalium vermischt und mit Aether geschüttelt, welcher das Campherin beim Verdunsten als zähe Masse zurücklässt (Berthelot, Ann. 88, 311).

Camphersäureanhydrid, $\text{Є}_{10}H_{14}\Theta_2,\Theta$ (Bouillon-Lagrange. Laurent. Malaguti). — Das Sublimat, welches sich beim Erhitzen der Camphersäure in einer Retorte bildet, wird gesammelt oder Aethylcamphersäure destillirt, das Destillat in heissem Weingeist gelöst und das beim Erkalten der Lösung herauskrystallisirende Camphersäureanhydrid durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt. — Das Camphersäureanhydrid krystallisirt in langen, weissen Nadeln von 1,194 spec. Gew. bei 20°,5, sublimirt schon bei 130°, schmilzt bei 217° und destillirt unzersetzt bei 270°, löst sich wenig in kaltem und heissem Wasser, leicht in Weingeist und Aether; die weingeistige Lösung ist neutral und fällt die Metallsalze nicht. — In der Kälte absorbirt das Camphersäureanhydrid kein Ammoniakgas, beim Erhitzen in dem Gase destillirt eine gelbliche, durchsichtig erstarrende und mit Kali Ammoniak entwickelnde Masse über; die siedende weingeistige Lösung des Anhydrids bildet mit Ammoniak campheraminsaures Ammonium und wahrscheinlich auch Campheramid; beim Erhitzen mit Anilin entstehen Campheranilsäure und Campheranil.

Campheramid, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{14}O_2\\ H_2\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2$. — Es bildet sich wahrscheinlich (Laurent, Journ. f. prakt. Chem. 27, 314), wenn Ammoniakgas durch die Lösung des Camphersäureanhydrids in absolutem Weingeist geleitet wird; beim Verdunsten der Lösung bleibt ein in Wasser unlöslicher Syrup, der von kalter Salzsäure nicht zerlegt wird, mit Kalihydrat Ammoniak entwickelt und camphersaures Kalium bildet.

Campherimid, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{14}O_2\\ H\end{matrix}\right\}N$ (Laurent, Ann. 60, 325). — Es entsteht aus der Campheraminsäure oder dessen Ammoniumsalz beim Erhitzen auf 150° bis 160°, oder bei der Destillation; die farblose glasige Masse wird aus Weingeist umkrystallisirt. — Sechsseitige Tafeln, beim Erwärmen schmelzend, in höherer Temperatur destillirend, nicht in Wasser, leicht in kochendem Weingeist und in erwärmter concentrirter Schwefelsäure löslich. — Kalihydrat entwickelt aus der kochenden weingeistigen Lösung Ammoniak.

Campheraminsäure, $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}N\\ \left.\begin{matrix}C_{10}H_{14}O_2\\ H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right.$ (Laurent, l. c.). — Durch die gesättigte Lösung des Camphersäureanhydrids in heissem absolutem Weingeist wird Ammoniak geleitet, das beim Erkalten herauskrystallisirende campheraminsaure Ammonium in kaltem Wasser gelöst und mit Salzsäure zerlegt; die sich abscheidende Campheraminsäure wird aus schwachem Weingeist umkrystallisirt. — Durchsichtige Säulen, die wenig in Wasser, mehr in Weingeist löslich sind, beim Erhitzen schmelzen und sich dabei zum Theil in glasig erstarrendes Campherimid zersetzen; bei 150° oder bei der Destillation ist diese Zersetzung vollständig. — Die Salze der Campheraminsäure sind krystallisirbar und löslich in Wasser.

Das Ammoniumsalz, $C_{10}H_{16}(NH_4)NO_3 + H_2O$, bildet Krystalle, die bei 100° schmelzen. — Das Silbersalz, $C_{10}H_{16}AgNO_3$, scheidet sich beim Vermischen heisser weingeistiger Lösungen des Ammoniumsalzes und salpetersauren Silbers beim Erkalten als Gallerte aus, die unter dem Mikroskop ein Gewebe langer feiner Nadeln erkennen lässt.

Campheranil, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\ C_{10}H_{14}O_2\end{matrix}\right\}N$ (Laurent und Gerhardt, Ann. 68, 35). — Camphersäureanhydrid wird mit Anilin erwärmt, die beim Erkalten glasige Masse mit warmem Ammoniak übergossen, welches Campheranilsäure löst und Campheranil zurücklässt. — Es krystallisirt aus Aether in schönen Nadeln, die unzersetzt zu sublimiren scheinen, bei 116° schmelzen, sich leicht in Alkohol und Aether, nicht in kaltem, wenig in kochendem Wasser lösen und in letzterem schmelzen. Salpetersaures Silber bringt in der mit wenig Ammoniak vermischten Lösung in verdünntem Weingeist einen krystallinischen Niederschlag hervor.

Campheranilsäure, $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\ C_6H_5\end{matrix}\right\}N\\ \left.\begin{matrix}C_{10}H_{14}O_2\\ H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right.$ (Laurent und Gerhardt,

l. c.) — Vergl. Campheranil. — Die ammoniakalische Lösung setzt beim Erkalten nadelförmige Krystalle von campheranilsaurem Ammonium ab, deren wässrige Lösung mit Salpetersäure einen flockigen Niederschlag von Campheranilsäure giebt. — Sie schmilzt beim Waschen mit heissem Wasser zu einem Harz, das bei anhaltendem Kochen mit Wasser fest und krystallinisch wird und aus einer Lösung in heissem, sehr verdünntem Weingeist beim Erkalten in weissen Nadeln anschiesst, aus stärkerem Weingeist sich aber ölartig absetzt; in Alkohol und Aether ist sie leicht löslich, beim Erwärmen wird sie weich und krystallisirt theilweise, bei der Destillation zerlegt sie sich in Camphersäureanhydrid und Anilin. Mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt entwickelt sie Kohlenoxyd. — Das campheranilsaure Ammonium erhält man sowohl in Krystallen, als auch als Harz; salpetersaures Silber bringt in seiner Lösung einen weissen Niederschlag, $C_{16}H_{20}AgNO_3$, hervor.

§. 519. Sulfocamphylsäure, $\left.\begin{matrix}C_9H_{14}SO_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$ (Walter, Journ. f. prakt. Chem. 21, 241; 30, 122). — Gepulvertes Camphersäureanhydrid wird in concentrirte Schwefelsäure unter Umrühren eingetragen, die klare Lösung vorsichtig auf 45°, zuletzt auf 60° im Wasserbade erwärmt, nach Aufhören der Kohlenoxydentwickelung mit Wasser verdünnt, von der abgeschiedenen Camphersäure filtrirt und das Filtrat im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet. Die sich abscheidenden Krystalle der Sulfocamphylsäure werden zerdrückt, zwischen Papier gepresst und in Weingeist gelöst, welche Lösung man freiwillig verdunsten lässt. — Die Sulfocamphylsäure bildet farblose Säulen, welche 2 Mol. Krystallwasser enthalten, im Vacuum dasselbe verlieren, bei 160° bis 165° unter Zersetzung schmelzen, sich leicht in Wasser und Weingeist und auch in Aether lösen. Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt sie sich, mit Brom entwickelt sie Bromwasserstoff und Chlor fällt aus der Lösung ein zähes Oel. — Nur die neutralen Salze der Sulfocamphylsäure sind bekannt, welche sich alle in Wasser lösen.

Das Kaliumsalz, $C_9H_{14}K_2SO_6$, scheidet sich in sehr feinen Nadeln ab, wenn die alkoholische Lösung der Säure mit einer weingeistigen Kalilösung neutralisirt wird. — Das Bariumsalz, $C_9H_{14}Ba_2SO_6$, ist eine nicht krystallinische, gummiartige Masse. — Das Silbersalz, $C_9H_{14}Ag_2SO_6$, besteht aus farblosen oder gelben Krystallkrusten und ist schwerer löslich als die übrigen Salze.

§. 520. Phoron, $C_9H_{14}O$. — Es wurde 1849 von Gerhardt und Liés-Bodart (Ann. 72, 293) bei trockner Destillation des camphersauren Calciums erhalten, von Fittig (Ann. 112, 311) unter den Producten der Einwirkung des gebrannten Kalks auf Aceton gefunden und von Liés-Bodart (Ann. 100, 352) bei der Destillation des Zuckers mit Kalk gewonnen; bei dieser letzten Bereitungsweise bildet sich wahrscheinlich zuerst Aceton, welches dann mit Kalk Phoron liefert.

Kleine Portionen des camphersauren Calciums unterwirft man in Retorten der trocknen Destillation und scheidet aus dem Destillat durch fractionirte Destillation das bei 208° siedende Product. — Aus den Zersetzungsproducten des Acetons mit gebranntem Kalk wird die bei gleichem Siedepunkte übergehende Flüssigkeit abgeschieden (vergl. S. 298). — Das Phoron ist eine gelbliche, an der Luft sich dunkler färbende Flüssigkeit, die eigenthümlich riecht,

sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löst, bei 12° das spec. Gew. 0,93 besitzt und bei 208° unter geringer Zersetzung siedet. — Concentrirte Schwefelsäure löst es mit blutrother Farbe, Wasser fällt es grösstentheils wieder. Salpetersäure verwandelt es in ein Harz. Mit Natronkalk destillirt geht ein bei 240° siedendes, farbloses Oel über. Mit Phosphorsäureanhydrid destillirt entsteht Cumol:

$$C_9H_{14}O = \underset{\text{Cumol.}}{C_9H_{12}} + H_2O.$$

Bei der Destillation mit Phosphorchlorid geht ein angenehm riechendes Oel über, Chlorphoryl, $C_9H_{13}Cl$, das leichter als Wasser ist, bei 175° siedet und beim Erhitzen mit weingeistigem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr ein krystallinisches Product — vielleicht $C_9H_{15}N, HCl$ — liefert.

Nach Chautard (Journ. f. prakt. Chem. 71, 310) entsteht bei zwölfstündigem Erhitzen von 1 Th. Campher mit 4 Th. concentrirter Schwefelsäure im Wasserbade eine gelbe Lösung, die beim Vermischen mit Wasser ein Oel fallen lässt, das nach dem Waschen mit Kalilauge und der Rectification die Zusammensetzung $C_8H_{12}O$ besitzen soll; er nannte dasselbe Camphren und führt von demselben an, dass das spec. Gew. bei 6° = 0,974 ist und es bei 240° siedet. — Limpricht und Schwanert fanden bei Wiederholung dieser Versuche, dass das Oel gleiche Zusammensetzung mit dem Phoron besitzt, vielleicht mit demselben identisch ist; der Siedepunkt liegt zwischen 225° bis 240°, das spec. Gew. ist bei 20° = 0,9614. Natrium löst es bei gelindem Erwärmen unter Wasserstoffentwickelung und die entstandene gelbliche feste Masse liefert mit Jodmethyl ein wahrscheinlich $C_{18}H_{27}(CH_3)O_2$ (Siedepunkt 225° bis 230°), mit Chloracetyl ein wahrscheinlich $C_{18}H_{27}(C_2H_3O)O_2$ (Siedepunkt 230° bis 240°) zusammengesetztes Oel.

§. 521. Campholen (Camphylwasserstoff), C_9H_{16} (Gille). — Camphersäure wird mit syrupdicker Phosphorsäure in einer geräumigen Retorte destillirt, das Destillat durch Schütteln mit Kalilauge von übergerissener Camphersäure befreit, mit Wasser gewaschen, getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen; es wird dadurch zerlegt in das bei 123° siedende Campholen und den bei 250° siedenden Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{30}$.

Das Campholen ist ein wasserhelles, leicht bewegliches Liquidum, riecht etwas dem Terpentinöl ähnlich, besitzt das spec. Gew. 0,793 bei 25° und siedet bei 123°.

Es löst sich in einer Mischung von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure und Wasser fällt aus der Lösung eine rothgelbe, ölige Nitroverbindung; bei anhaltendem Kochen mit verdünnter Salpetersäure entsteht Oxalsäure und eine andere nicht näher untersuchte Säure. — Trockner Chlorwasserstoff wird in grosser Menge vom Campholen absorbirt unter Bildung einer dunkel gefärbten, campherartig riechenden Flüssigkeit. Chlor verwandelt das auf Wasser schwimmende Campholen in ein schweres, gelbes Oel, das nicht unzersetzt destillirbar ist. — Beim Vermischen des Campholens mit kalt gehaltener rauchender Schwefelsäure tritt Zersetzung unter Entwickelung schwefliger Säure und Abscheidung brauner Massen ein.

Delalande (Ann. 38, 340) erhielt bei der Destillation der Campholsäure mit Phosphorsäureanhydrid einen Kohlenwasserstoff von glei-

cher Zusammensetzung, den er auch Campholen nennt, dessen Siedepunkt aber bei 135° beobachtet wurde.

Camphyl, $C_{18}H_{30}\left(\begin{matrix}C_8H_{15}\\C_8H_{15}\end{matrix}\right)$ (Gille). — Es ist das bei 250° siedende Oel, welches bei der Destillation der Camphersäure mit Phosphorsäure auftritt (vergl. Campholen). — Das Camphyl ist immer etwas gelblich gefärbt, riecht aromatisch, besitzt bei 21° das spec. Gew. 0,889, siedet bei 250°, zersetzt sich aber bei jeder Destillation etwas und hinterlässt einen geringen braunen Rückstand.

Camphin, $C_{10}H_{18}$ (C_9H_{16}?) (Claus, Journ. f. prakt. Chem. 25, 269). — Campher wird mit dem gleichen Gewicht Jod destillirt, das Destillat nochmals rectificirt und das unter 180° Uebergehende für sich gesammelt, welches nach dem Schütteln mit concentrirter Kalilauge, mehrmaliger Rectification über Natronkalk und zuletzt über Kalium (das in Berührung mit dem Oel nicht mehr blau anlaufen darf) vollkommen reines Camphin ist. — Es ist ein farbloses, dünnes Oel, welches angenehm nach Muscatblüthen und zugleich nach Terpentin riecht, das spec. Gew. 0,827 bei 25° besitzt, bei 167° bis 170° siedet und sich in Weingeist, Aether und den flüchtigen Oelen, jedoch nicht in Wasser, den verdünnten Säuren und Alkalien löst. — Concentrirte Schwefelsäure löst nur wenig Camphin und färbt sich gelb, beim Erwärmen tritt Zersetzung unter Entwickelung schwefliger Säure ein. Rauchende Salpetersäure wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur energisch ein und Wasser scheidet nach kurzer Zeit ein gelbes, nach Zimmt riechendes Oel, nach längerer Einwirkung ein dickes, rothes, in Kalilauge lösliches Oel ab. Jod wird mit rother Farbe von Camphin zerlegt und nach einiger Zeit tritt Verharzung ein; Brom greift es heftig an und bildet ölförmige Bromsubstitutionsproducte; Chlor wirkt etwas weniger energisch und bildet Chlorsubstitute, die um so dickflüssiger sind, je mehr Chlor sie enthalten. Antimonchlorid bewirkt Verharzung des Camphins.

§. 522. Borneen, Campheröl, $C_{10}H_{16}$. — Es fliesst aus den Einschnitten, welche in die jüngeren Stämme von Dryabalanops Camphora gemacht werden, und enthält ein Harz, welches bei der Destillation zurückbleibt. Das Oel ist leichter als Wasser, riecht dem Terpentinöl ähnlich, siedet bei 165° und lenkt die Polarisationsebene nach links: $[\alpha] = -39°,8$. An der Luft absorbirt es rasch Sauerstoff und wird zu $C_{10}H_{16}O_2$; es absorbirt ebensoviel Chlorwasserstoff wie Terpentinöl (Pelouze, Ann. 40, 326).

Nach Lallemand (Ann. 114, 193) zeigt das Oel aus Dryabalanops Camphora ganz andere Eigenschaften. Es ist etwas zähflüssig, röthlich, riecht stark balsamisch und lenkt die Polarisationsebene nach rechts ab. Bei der Destillation kommt es gegen 180° in's Sieden, der Siedepunkt steigt allmälig bis 300° und es bleibt dann ein die Hälfte des Oels betragender Rückstand. Der unter 300° übergehende Theil lässt sich durch fractionirte Destillation (bei vermindertem Druck) in zwei Theile zerlegen:

1) Beginnt bei 180° zu sieden, der Siedepunkt steigt allmälig auf 190°, wobei das spec. Gew. zunimmt und das Rotationsvermögen geringer wird, welche bei dem bei 180° Uebergehenden 0,86 spec. Gew. bei 15° und $[\alpha] = + 13°$ sind. Die Zusammensetzung ist $C_{10}H_{16}$, mit Salzsäure entsteht eine Verbindung $C_{10}H_{16}, HCl$, die flüssig ist und nur Krystalle liefert, wenn man sie mit rauchender Salpetersäure in einer Retorte erhitzt; die Krystalle sind denen der gleich zusammengesetzten Terpentinölverbindung sehr ähnlich, lenken aber die Polarisationsebene nach rechts ab.

2) Ist ein zähflüssiges Oel von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ oder $C_{15}H_{24}$, wenig löslich in Weingeist, fängt bei 255° an zu sieden, der Siedepunkt steigt aber rasch auf 270° und das spec. Gew. von 0,90 auf 0,921 bei 20°; das Meiste destillirt bei 260°. Das zuerst Uebergehende lenkt die Polarisationsebene schwach nach links, das später Uebergehende nach rechts, zunehmend bis 265°, dann wieder abnehmend bis 270°, wo das Destillat optisch unwirksam ist. An der Luft verharzt es rasch, mit Salzsäure entsteht eine krystallinische Verbindung, $C_{15}H_{24}, 2HCl$, die aus Aetherweingeist in farblosen, vierseitigen Prismen anschiesst, in Weingeist wenig, in Aether leicht löslich ist, bei 125° schmilzt, bei 175° sich zersetzt und bei 100° durch Bleioxyd, Quecksilberoxyd und alkoholische Kalilösung unter Bildung von Chlormetall und eines Kohlenwasserstoffs zersetzt wird (dieser, $C_{10}H_{16}$, besitzt bei 25° das spec. Gew. 0,90, siedet bei 260°, dreht die Polarisationsebene stark nach links und vereinigt sich wieder mit Chlorwasserstoff zu einer krystallinischen Verbindung).

Der bei Destillation des Oels von Dryabalanops Camphora über 300° bleibende Rückstand ist ein Harz, das bei 100° weich wird, sich wenig in Weingeist, leichter in Aether löst, die Polarisationsebene nach rechts ablenkt, sich nicht mit Basen verbindet und sauerstoffhaltig ist.

Das von Laurus Camphora abstammende Oel ist leichtflüssig, fast farblos, riecht stark nach gewöhnlichem Campher und lenkt die Polarisationsebene nach rechts. Durch fractionirte Destillation lässt es sich in (bei 205° übergehenden) gewöhnlichen Campher und einen bei 180° siedenden Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{16}$, zerlegen, welcher dem Citronenöl sehr ähnlich ist, die Polarisationsebene stark nach rechts ablenkt und mit Chlorwasserstoff eine bei 42° schmelzende, krystallisirbare Verbindung, $C_{10}H_{16}, 2HCl$, bildet (Lallemand, Ann. 114, 196; früher Martius, Ann. 27, 63).

Das Krappfuselöl lässt bei der Destillation unter 230° eine Flüssigkeit übergehen, aus der durch Digestion mit Kali und Chlorcalcium und fractionirte Destillation bei 160° siedendes Borneen gewonnen wird (Jeanjean, Ann. 101, 94).

Im Baldrianöl (durch Destillation der Wurzel von Valeriana officinalis mit Wasser erhalten; vergl. §. 118) ist das Borneen mit Valeriansäure und Valerol enthalten. Bei der Destillation der flüchtigeren Theile über geschmolzenem Kalihydrat, wobei das Valerol in baldriansaures Kalium übergeht, verflüchtigt sich ein Gemenge von Borneol und Bor-

neen (Valeren), das bei wiederholter fractionirter Destillation das letztere als zuerst übergehendes Product liefert. Es ist ein farbloses, nach Terpentin riechendes Oel, leichter als Wasser und bei 160° siedend. Es bildet mit Salzsäure eine krystallinische Verbindung, wird durch heisse Salpetersäure heftig angegriffen und verwandelt sich bei längerem Stehen mit Kalilauge in Borneol (Gerhardt, Ann. 45, 29).

Baldrianöl. — Es ist ein Gemisch von Valeriansäure, Borneen, Borneol und Valerol. Nach Gerhardt (l. c.) gewinnt man das Valerol, $C_6H_{10}O$, durch Destillation des Oels im Kohlensäurestrome, Aufsammeln des zuletzt Uebergehenden und Erhitzen desselben auf 200°; beim Abkühlen mit Eis krystallisirt es. — Farblose Säulen, die bei 20° undurchsichtig werden und zu einem auf Wasser schwimmenden, schwach nach Heu riechenden Oel schmelzen, sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösen. An der Luft wird es unter Kohlensäureentwickelung in Valeriansäure (und ein Harz) verwandelt, mit schmelzendem Kalihydrat entstehen unter Wasserstoffentwickelung ebenfalls kohlensaures und valeriansaures Salz, kochende Kalilauge ist dagegen ohne Einwirkung; warme Salpetersäure wirkt verharzend; concentrirte Schwefelsäure löst es mit blutrother Farbe. Ammoniakgas wird reichlich absorbirt, ohne dass eine krystallinische Verbindung entsteht.

Nach Pierlot (Ann. de Chim. et de Phys. 1859, 56, 291) geht bei der Destillation des Baldrianöls mit Kali zuletzt — bei 280° — Valerol, $C_{12}H_{20}O$, über, das krystallinisch erstarrt, zwischen 210° und 430° siedet, an der Luft verharzt ohne sauer zu werden, auch beim Schmelzen mit Kalihydrat oder oxydirenden Substanzen keine Valeriansäure liefert. Die von Gerhardt aus dem Valerol gewonnene Valeriansäure soll demselben nur beigemengt gewesen sein, da sich beide nur durch Behandeln mit Alkalien, nicht durch Destillation allein trennen lassen.

§. 523. Pfeffermünzcampher, $C_{10}H_{20}O$. — Er wird durch Destilliren von Mentha piperita mit Wasser gewonnen und wurde von Gmelin (Handb. 3. Ausg. 2, 208), Dumas (Ann. 6, 252), Blanchet und Sell (Ann. 6, 293), Walter (Ann. 32, 288) und Kane (Journ. f. prakt. Chem. 20, 439) untersucht.

Das Pfeffermünzöl scheidet in niedriger Temperatur Krystalle des Pfeffermünzcamphers aus (amerikanisches erstarrt schon bei 0°), oder man unterwirft es der Destillation und erkältet das zuletzt übergehende Drittel. Der flüssig bleibende Theil des Oels ist noch nicht näher untersucht. — Wasserhelle, glänzende, nach Pfeffermünze riechende Säulen, die bei 36°,5 schmelzen, bei 208° (213°) unzersetzt sieden, sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, den flüchtigen und fetten Oelen lösen. — Der Pfeffermünzcampher wird von Chlor und Brom unter Entwickelung von Chlor- und Bromwasserstoff zersetzt, von Jod nicht verändert und von kochender Salpetersäure in eine noch nicht näher untersuchte Säure verwandelt. — Kalihydrat ist ohne Einwirkung, Kalium bildet beim Erwärmen mit dem Pfeffermünzcampher eine teigartige Masse, die sich auf Zusatz von Wasser in zwei Schichten theilt, von denen die obere wahrscheinlich ein Gemenge von Menthen und Pfeffermünzcampher ist. Der Pfeffermünzcampher absorbirt Salzsäuregas und wird zähflüssig. — Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure oder mit Phosphorsäureanhydrid zerlegt er sich in Wasser und Menthen:

$$C_{10}H_{20}O = \underset{\text{Menthen.}}{C_{10}H_{18}} + H_2O.$$

Mit Phosphorchlorid tritt heftige Zersetzung unter Salzsäureentwickelung ein und bei der Destillation verflüchtigen sich Phosphoroxychlorid, Chlormenthen und salzsaures Menthen.

Das bei Einwirkung des trocknen Chlors auf geschmolzenen Pfeffermünzcampher im Dunkeln entstehende Product ist ein gelbes, nicht krystallisirendes und bei der Destillation sich zersetzendes Product; wahrscheinlich ein Gemenge von zweifach und dreifach gechlortem Pfeffermünzcampher. — Im directen Sonnenlicht verwandelt es sich mit Chlor zuletzt in ein dickflüssiges Oel, welches ein Gemenge von fünffach und sechsfach gechlortem Pfeffermünzcampher zu sein scheint.

Menthen, $C_{10}H_{18}$ (Walter, Ann. 32, 288). — Der geschmolzene Pfeffermünzcampher wird nach und nach mit Phosphorsäureanhydrid versetzt, destillirt und das Destillat noch zweimal über Phosphorsäureanhydrid rectificirt. — Das Menthen ist eine eigenthümlich angenehm riechende, dünne Flüssigkeit, deren spec. Gew. 0,851 bei 21⁰ ist und die bei 163⁰ siedet, sich nicht in Wasser, wenig in Holzgeist, leicht in Terpentinöl löst und nur mit einer grösseren Menge Weingeist und Aether eine klare Lösung bildet. — Das Menthen wird von Chlor in fünffach gechlortes Menthen, $C_{10}H_{13}Cl_5$ — gelbe, dicke Flüssigkeit, schwerer als Wasser — verwandelt, färbt sich mit Brom violett, entwickelt mit heisser Salpetersäure rothe Dämpfe und Kohlensäure und wenn die Salpetersäure keine Einwirkung mehr ausübt, haben sich in Wasser unlösliche weisse Flocken und eine ölige Säure ($C_{10}H_{18}O_9$?) gebildet.

Das bei Destillation des Pfeffermünzcamphers mit Phosphorchlorid übergehende Oel ist nach Gerhardt salzsaures Menthen, $C_{10}H_{18}$,HCl. Es ist blassgelb, leichter als Wasser, riecht eigenthümlich nach Muscatblüthen, siedet bei 204⁰ unter theilweiser Zersetzung und wird selbst beim Kochen mit weingeistigem Kali nicht verändert.

Mit Menthen und Camphin ist noch ein Kohlenwasserstoff, Sebacin, isomer, der nach Petersen (Ann. 103, 187) bei trockner Destillation des sebacylsauren Calciums mit überschüssigem Kalk mit anderen Producten auftritt (S. 432). Er krystallisirt aus Weingeist in farblosen, fettartigen Blättchen, ist ohne Geruch, schmilzt bei 55⁰ und siedet über 300⁰. Von Salpetersäure wird er kaum verändert.

Aetherische Oele, flüchtige Oele.

§. 524. Man zählt hierzu eine grosse Anzahl organischer Verbindungen, die meist folgende Eigenschaften besitzen: Es sind für sich oder mit Wasserdämpfen unzersetzt siedende Flüssigkeiten, seltener bei gewöhnlicher Temperatur feste Körper, besitzen fast immer einen starken Geruch, lösen sich nicht oder nur wenig in Wasser, leichter in Alkohol und Aether und lösen selbst in der Regel Harze, flüssige und feste Fette, auch Phosphor und Schwefel und machen auf Papier einen verschwindenden Fettfleck.

Diese Eigenschaften kommen aber so vielen Verbindungen zu, welche wir jetzt nicht mehr zu den flüchtigen Oelen zählen, dass dadurch diese Gruppe keineswegs bestimmt charakterisirt ist; je mehr

die chemischen Verhältnisse der flüchtigen Oele studirt werden, desto geringer wird die Anzahl der zu ihnen gerechneten Körper, weil diese dann an anderen Orten im System ihren Platz angewiesen bekommen; wir bringen diejenigen, welche die oben erwähnten Eigenschaften besitzen, nur so lange vorläufig unter diese Rubrik, bis wir ihre chemische Natur erkannt haben.

Von den Producten des Thierreichs ist kein einziges hier anzuführen, denn die Carbolsäure z. B., die im Harn, im Bibergeil u. s. w. vorkommt, ist schon unter den aromatischen Verbindungen (§. 387) angeführt. — Auch unter den Producten des Mineralreichs wäre höchstens das Steinöl zu nennen, welches aber wahrscheinlich zu den sogenannten Alkoholradicalen (§. 110) gehört. — Die bei trockner Destillation vieler organischer Stoffe — Steinkohlen, Holz, Knochen u. s. w. — auftretenden flüchtigen Verbindungen sind gleichfalls fast alle schon im System aufgeführt, z. B. die Kohlenwasserstoffe Benzol u. s. w. (§. 414), die Alkohole Phenylalkohol u. s. w. (§. 386), die Basen Anilin u. s. w. (§. 397), Pyridin u. s. w. (§. 410). — Im Pflanzenreich treffen wir dagegen hier zu besprechende Verbindungen noch in grosser Menge.

Man gewinnt sie aus den Pflanzentheilen durch Auspressen (jedoch selten), wie z. B. Citronenöl, oder durch Destillation der Pflanzentheile mit Wasser oder Wasserdampf. Das Oel geht mit den Wasserdämpfen über und sammelt sich auf der Oberfläche des Destillats an, während ein geringer Theil im untenstehenden Wasser gelöst bleibt; man gewinnt ihn daraus durch Destillation nach Zusatz von Kochsalz, wobei das Oel zu Anfang mit übergeht, oder benutzt es auch, um neue Quantitäten derselben Pflanze damit zu destilliren. — Zur leichteren Trennung des Oels vom Wasser sammelt man die im Kühlgefässe condensirte Flüssigkeit in eigenthümlich geformten Flaschen (Florentiner Flaschen) auf.

Ist das flüchtige Oel bei 0° flüssig, so hat man es wohl Elaeopten, ist es dagegen bei dieser Temperatur fest, so hat man es Stearopten oder Campher genannt.

Eine grosse Anzahl der flüchtigen Oele besteht nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff und hat dann fast immer die Formel $C_{10}H_{16}$; andere enthalten noch Sauerstoff oder auch Schwefel (Knoblauchöl, Senföl §. 207).

Sehr selten ist das flüchtige Oel eine einfache Verbindung, in der Regel ist eine sauerstoffhaltige mit einem Kohlenwasserstoff gemengt und die Trennung beider kann durch fractionirte Destillation oder Destillation mit Kalihydrat (welches den sauerstoffhaltigen Bestandtheil bindet oder zerstört) bewirkt werden. Die chemische Natur des sauerstoffhaltigen Bestandtheils ist schon bei sehr vielen Oelen ermittelt; beispielsweise erwähnen wir: Alkohole: Thymol im Monardaöl, Thymianöl und Oel von Ptychotis ajowan (§. 395); Säuren: Valeriansäure im Baldrianöl (§. 118), Nelkensäure im Nelkenöl, Zimmtblätteröl, Pimentöl u. s. w.; zusammengesetzte Aether: Methylsalicylsäure

im Gaultheriaöl (§. 468); Aldehyde: Angelicaaldehyd im Römisch-Camillenöl (§. 217), Cuminol im Römisch-Kümmelöl (§. 454), Salicylaldehyd im Oel von Spiraea ulmaria (§. 475), Zimmtaldehyd im Zimmt- und Cassiaöl (§. 501).

Die flüchtigen Oele von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$, deren Repräsentant das Terpentinöl ist, besitzen sehr grosse Aehnlichkeit in ihren Eigenschaften: Sie sind leichter als Wasser, sieden zwischen 150° bis 200° und lenken die Polarisationsebene ab. Durch Erhitzen für sich über den Siedepunkt, oder mit Säuren oder gewissen Salzen entstehen leicht andere Modificationen, die dann anderes specifisches Gewicht, Rotationsvermögen und andere Siedepunkte besitzen. — Sie absorbiren an der Luft Sauerstoff und verharzen; lässt man sie Jahre lang mit Sauerstoff unter einer Glocke in Berührung, so treten Kohlensäure und Wasserstoff auf (Saussure, Ann. 3, 163); ein Theil des vom flüchtigen Oel absorbirten Sauerstoffs wird ozonisirt und ist so lose gebunden, dass mit diesen Oelen die Reactionen des Ozons sehr leicht angestellt werden können (Schönbein). — Mit Salpetersäure anhaltend gekocht geben sie wohl alle dieselben Producte: flüchtige fette Säuren, Oxalsäure und mehrere andere krystallisirende Säuren, die aber nur beim Terpentinöl untersucht sind; die erste Einwirkung der concentrirten Salpetersäure auf das Oel besteht in Bildung eines braunen Harzes unter starker Wärmeentwickelung, die bis zur Entzündung steigen kann. — Bei sehr vielen dieser Oele ist beobachtet, dass sie in längerer Berührung mit Weingeist und Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur eine krystallinische Verbindung bilden, die aus Oelen verschiedener Abstammung erhalten, nicht nur dieselbe Zusammensetzung, $C_{10}H_{20}O_2, H_2O$ (Terpin), sondern auch so grosse Aehnlichkeit in den Eigenschaften besitzen, dass man sie für identisch halten kann; besonders charakteristisch für alle ist das Verhalten bei der Destillation mit geringen Mengen einer stärkeren Säure, wobei Verbindungen von der Formel $C_{20}H_{34}O$ (Terpinol) übergehen.

Beim raschen Vermischen mit concentrirter Schwefelsäure zersetzen sich die flüchtigen Oele unter Entwickelung von Wärme und schwefliger Säure.

Mit Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff bilden sich Verbindungen von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}, HCl$ und $C_{10}H_{16}, 2HCl$, die vorzugsweise bei der Salzsäure untersucht sind. Es wird entweder das trockne Salzsäuregas in das kalt gehaltene Oel geleitet, oder dieses mit rauchender Salzsäure vermischt. Gewöhnlich entstehen zwei gleich zusammengesetzte Verbindungen, von denen die eine fest, die andere flüssig ist (fester und flüssiger künstlicher Campher); scheidet sich die feste Verbindung nicht bei längerem Stehen oder bei starker Abkühlung ab, so kann sie doch häufig dadurch zum Vorschein gebracht werden, dass man das flüssige Product in einer Retorte mit rauchender Salpetersäure erwärmt, wodurch die flüssige Verbindung zerstört wird und die feste unverändert sublimirt (Berthelot, Ann. 114, 194).

Bei der Destillation der salzsauren Verbindungen mit Kalk oder Baryt treten wieder Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$ auf, die aber

von den zuerst zur Bildung der Verbindungen angewandten Oelen verschieden sind.

Jod löst sich anfangs mit brauner Farbe, aber bald tritt bei vielen Oelen heftiges Verpuffen ein. Brom bildet Substitutionsproducte und Bromwasserstoff. Ist gleichzeitig Wasser zugegen und fügt man allmälig so lange Brom hinzu, als dessen Farbe noch verschwindet, so werden bei den meisten Oelen (auf $C_{10}H_{16}$) 4 At. Brom verbraucht (Williams, Journ. f. prakt. Chem. 61, 18).

Chlor wird ebenfalls unter heftiger Reaction und Bildung von Substitutionsproducten absorbirt.

Sehr viele dieser Oele (z. B. Terpentinöl, Citronenöl, Bergamottöl, Copaivaöl, Sadebaumöl, Wachholderbeeröl, Lavendelöl) liefern bei der Destillation mit Wasser und unterchlorigsaurem oder unterbromigsaurem Calcium Chloroform oder Bromoform (Chautard, Compt. rend. 33, 671; 34, 485).

Die wichtigsten Untersuchungen über diese Oele sind ausgeführt von Dumas (Ann. 6, 245), Blanchet und Sell (Ann. 6, 259), Blanchet (Ann. 7, 154), Soubeiran und Capitaine (Ann. 34, 311), Deville (Ann. 37, 176; 71, 349), Berthelot (Ann. 88, 342), Zeller (Studien über ätherische Oele, Landau 1850) und Anderen.

§. 525. Terpentinöl, $C_{10}H_{16}$. — Es findet sich in vielen zur Familie der Coniferen gehörenden Bäumen der Gattungen Pinus, Abies, Picea, Larix und war schon im achten Jahrhundert bekannt. — Das Terpentinöl wird gewonnen durch Destillation der Pflanzentheile der Coniferen mit Wasser, oder des Terpentins — das Harz, welches aus den in den Stamm der Coniferen gemachten Einschnitten fliesst — mit Wasser oder für sich. — Zur Reinigung wird das Terpentinöl nochmals destillirt für sich oder mit Wasser, oder mit verdünnten wässrigen Alkalien, welche Säuren zurückhalten, oder man schüttelt es mit Schwefelsäure, die mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, und wiederholt diese Operation mit dem abgehobenen Oel so oft, als sich die Säure noch braun färbt; auch durch Schütteln mit wenig starkem Weingeist (auf 8 Th. Terpentinöl 1 Th. Weingeist) wird das Terpentinöl von beigemengtem Harze befreit, es bilden sich dann in der Ruhe zwei Schichten, von welchen die untere das reinere Oel ist.

Man kann verschiedene Modificationen des Terpentinöls unterscheiden, die sich je nach ihrer Abstammung und Darstellung im specifischen Gewicht, Siedepunkt und optischen Verhalten unterscheiden. Um die Einwirkung der Wärme und beigemengter Säuren bei ihrer Darstellung möglichst zu vermeiden, mengt man das Terpentinöl mit kohlensaurem Kalium und kohlensaurem Calcium und destillirt im Vacuum aus dem Wasserbade (Berthelot, Ann. 88, 342).

Im Allgemeinen ist das Terpentinöl ein farbloses, dünnflüssiges Liquidum, riecht und schmeckt eigenthümlich, löst sich nicht in Wasser, weniger in wässrigem, in jedem Verhältniss in absolutem Weingeist, leicht in Aether, Aceton, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform u. s. w. Der Siedepunkt ist für verschiedene Sorten Terpentinöl verschieden angegeben, doch liegen alle Angaben 160° so nahe, dass man diese Temperatur als mittleren Siedepunkt annehmen kann. Es

brennt mit leuchtender, russender Flamme; ein Gemenge mit Weingeist (4 Vol.) dagegen brennt mit nicht russender, stark leuchtender Flamme und dient als Beleuchtungsmaterial in besonders construirten Lampen. — Terpentinöl löst (namentlich in der Wärme) Phosphor und Schwefel, ferner Jodcyan, Chlorarsen, Chlorphosphor und Chlorschwefel unter Erwärmung, dann Benzoesäure, die fetten und flüchtigen Oele, Harze u. s. w.

Französisches Terpentinöl. Aus Bordeaux-Terpentin (von Pinus maritima) gewonnen. Das im Vacuum zwischen 80° bis 100° übergegangene Oel besitzt bei 16° das spec. Gew. 0,864 und lenkt die Polarisationsebene nach links ab: $[\alpha] = -32°,4$ (Berthelot, l. c.).

Englisches Terpentinöl. Aus dem Terpentin von Pinus australis gewonnen. Es besitzt das spec. Gew. 0,878 bis 0,886 und lenkt die Polarisationsebene nach rechts ab: $[\alpha] = +18°,6$ (Berthelot, l. c.).

Die Polarisationsebene nach links lenken ferner ab: das Templinöl, aus den Zapfen von Pinus Mughus und Abies pectinata gewonnen; das venetianische Terpentinöl, aus dem Terpentin von Larix europaea. Angaben über das Rotationsvermögen der Terpentinöle anderer Abstammung fehlen. — Das Rotationsvermögen des Terpentinöls ist unabhängig von dem des Terpentins, aus welchem es dargestellt wurde: Französisches Terpentinöl dreht wie der Terpentin die Polarisationsebene nach links; englisches Terpentinöl dreht die Polarisationsebene nach rechts, der Terpentin (aus Pinus taeda) nach links; venetianisches Terpentinöl dreht die Polarisationsebene nach links, der Terpentin nach rechts.

Beim Kochen unter gewöhnlichem Druck ändern sich die Eigenschaften des Terpentinöls nicht, in zugeschmolzenen Röhren auf 250° bis 300° erhitzt nimmt das spec. Gew. zu und das Rotationsvermögen wird ein anderes: Es zeigte z. B. englisches Terpentinöl von 0,8665 spec. Gew. bei 15° und dem Rotationsvermögen $[\alpha] = +18°,6$, nach vierstündigem Erhitzen auf 250° das spec. Gew. 0,8657 und das Rotationsvermögen $[\alpha] = +15°,3$, nach sechszigstündigem Erhitzen auf 250° bis 260° war $[\alpha] = -8°,55$, nach zweistündigem Erhitzen auf 300° war $[\alpha] = -9°,9$ und nach fünfstündigem Erhitzen auf 360° (unter Gasentwickelung) war das spec. Gew. 0,9075 bei 11° und das Rotationsvermögen $[\alpha] = -5°,6$.

Das Terpentinöl absorbirt nach dem Ueberhitzen mehr Sauerstoff und scheint ein Gemenge polymerer Substanzen mit einer anderen zu sein, dem Isoterebenthen, welche im Siedepunkt und den chemischen Eigenschaften von dem ursprünglichen Terpentinöl nicht sehr verschieden ist; die mit dem Isoterebenthen gemengten Oele besitzen keinen constanten Siedepunkt und es bleibt ein erst über 360° flüchtiger Rückstand — Metaterebenthen — in um so grösserer Menge, je länger und stärker das Terpentinöl über seinen Siedepunkt erhitzt wurde (Berthelot, l. c., vergl. unten).

Modificirend auf das Terpentinöl wirken im Allgemeinen die stärkeren Säuren schon bei gewöhnlicher Temperatur, schwächere Säuren und Chlorzink bei 100° und die Chloralkalien und ähnliche Salze bei 240° bis 250° (Berthelot, Ann. 83, 104). — Französisches Terpentinöl, dessen Rotationsvermögen $[\alpha] = -35°,4$ war, zeigte nach dem Erhitzen auf 100°:

130 Stunden mit wasserfreier Borsäure das Rotationsvermögen $[\alpha] = -23^0$,
73 „ „ Oxalsäurekrystallen „ „ $[\alpha] = -15^0,2$,
73 „ „ Weinsäurekrystallen „ „ $[\alpha] = -28^0,6$,
73 „ „ wässriger Essigsäure „ „ $[\alpha] = -31^0,3$,
130 „ „ Chlorzink „ „ $[\alpha] = -15^0,5$.

Chlorzink entwickelt bei 100° aus dem Terpentinöl Wasserstoff und bildet einen Kohlenwasserstoff $\text{Є}_{10}\text{H}_{14}$. Beim Erhitzen auf 240° bis 250° verminderte sich das Rotationsvermögen des Terpentins von $[\alpha] = -35^0,4$:

nach 7 bis 8 Stunden mit Chlorcalcium auf $[\alpha] = -22^0,1$,
„ 7 „ 8 „ „ Fluorcalcium „ $[\alpha] = -5^0,9$,
„ 7 „ 8 „ „ Chlorbarium „ $[\alpha] = -32^0,85$,
„ 7 „ 8 „ „ Chlorstrontium „ $[\alpha] = -28^0,4$.

An der Luft absorbirt das Terpentinöl Sauerstoffgas, wird gelblich, zäh, verharzt zuletzt vollständig und bildet zugleich Ameisensäure und Essigsäure. — Nach Berthelot (Centralbl. 1861, 16) enthält das Terpentinöl den Sauerstoff in drei verschiedenen Zuständen: 1) einfach gelöster Sauerstoff, der sich durch ein anderes Gas austreiben lässt; 2) schwach chemisch gebundener Sauerstoff, der sich auf oxydirbare Stoffe — Indigo, pyrogallussaures Kalium — übertragen lässt; 3) in bestimmter chemischer Verbindung befindlicher Sauerstoff, der auf Indigo nicht oxydirend wirkt.

Das Terpentinöl beladet sich in Berührung mit der Luft mit Ozon und zwar am reichlichsten bei niedriger Temperatur an einem erleuchteten, aber nicht von den directen Sonnenstrahlen getroffenen Orte; im Dunkeln wird es nur sehr langsam ozonisirt. Das ozonisirte Terpentinöl entfärbt Indigo, verwandelt schweflige Säure unter Wärmeentwickelung in Schwefelsäure, färbt Jodkaliumlösung sogleich braun u. s. w. Beigemischte Blutkörperchen und Eisenoxydullösung erhöhen die Wirksamkeit, das Oxydul wird dabei in Oxyd verwandelt. Dem Bleisuperoxyd entzieht es einen Theil des Sauerstoffs (Schönbein, Journ. f. prakt. Chem. 52, 135 und 185; 53, 65; 54, 74; 66, 272; 75, 80 und 98).

Das Verhalten des Terpentinöls gegen Salpetersäure wurde vorzüglich untersucht von Bromeis (Ann. 37, 297), Rabourdin (Ann. 52, 391), Caillot (Ann. 64, 376) und Schneider (Ann. 75, 101). Concentrirte Salpetersäure wirkt so heftig, dass Entzündung erfolgen kann. Dampft man die Masse zur Trockne und destillirt nach dem Mengen mit Sand, so ist im Destillat Nitrobenzol (Schiff, Ann. 114, 201); fällt man die salpetersaure Lösung mit Wasser und destillirt das abgeschiedene Harz mit Kali, so geht unter anderen Producten Toluidin über (Chautard, Ann. 88, 340); bei anhaltendem Kochen mit verdünnter Salpetersäure gehen Kohlensäure, Blausäure, Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure über und im Rückstande sind Terebenzinsäure (S. 811), Terephtalsäure (S. 936), Terebinsäure, Oxalsäure, Terechrysinsäure und saure Harze.

Die Terechrysinsäure, $\text{Є}_6\text{H}_8\text{Ө}_5$ (?), bleibt beim Verdunsten ihrer wässrigen Lösung als orangerothe, weiche Masse, die auch in Weingeist und Aether löslich ist, sich beim Erhitzen zersetzt, gelbe, meist in Wasser lösliche Salze bildet und ein in feinen Krystallen anschiessendes Bleisalz, $\text{Є}_6\text{H}_6\text{Pb}_2\text{Ө}_5$, liefert (Caillot, l. c.).

Mit salpetriger Säure gesättigtes Terpentinöl liefert bei der Destillation ein schwarzes Harz und ein rothes, nach Terpentin riechendes

Oel (Deville). Die mit einem halben Volum Weingeist vermischte Salpetersäure verwandelt das Terpentinöl bei gewöhnlicher Temperatur nach längerem Stehen theilweise in Terpentincampher (Terpin).

Das Terpentinöl absorbirt beim Erwärmen mit Bleiglätte reichlich Sauerstoff und giebt einen gelben, aus ameisensaurem und terebentinsaurem Blei bestehenden Niederschlag. — Zur Darstellung der Terebentinsäure, $C_9H_{14}O_5$ (?), kocht und wäscht man den Niederschlag mit Weingeist aus, zerlegt ihn mit Schwefelwasserstoff und entzieht ihm dann mit Weingeist die Terebentinsäure, welche beim langsamen Verdunsten der Lösung in zarten, weissen Krystallen anschiesst, bei raschem Verdunsten eine zähe, braune Masse bildet. Sie löst sich in Weingeist, nicht in Wasser, und die weingeistige Lösung fällt die meisten Metallsalze (Weppen, Ann. 41, 294).

Terpentinöl erhitzt sich beim Vermischen mit concentrirter Schwefelsäure und beim Erwärmen treten schweflige Säure, Tereben und Colophen auf; diese beiden bilden sich auch bei der Destillation mit Phosphorsäureanhydrid (Deville, Ann. 37, 176; 71, 348).

Wird Terpentinöldampf zugleich mit feuchter Kohlensäure durch ein fast zum Rothglühen erhitztes Rohr geleitet, so entstehen Kohlenoxyd, Wasser und eine dem Cymol ($C_{10}H_{14}$) isomere Flüssigkeit (Deville).

Terpentinöl absorbirt schweflige Säure unter starker Erwärmung und bleibt dünnflüssig. Mit den trocknen Wasserstoffsäuren verbindet sich ein Theil des Terpentinöls zu den sogenannten künstlichen Campheren, die fest und $C_{10}H_{16}, HCl$ u. s. w. zusammengesetzt sind, während der flüssig bleibende Rest gleiche Zusammensetzung besitzt, aber eine Verbindung des Terebens — durch Einwirkung der Säure auf Terpentinöl entstanden — mit der Wasserstoffsäure ist. — Rauchende wässrige Salzsäure erzeugt die Verbindung $C_{10}H_{16}, 2HCl$ (Deville).

Wasserfreie Flusssäure färbt das Terpentinöl schwach gelblich und ertheilt ihm einen stechenden Geruch, der beim Stehen an der Luft verschwindet; das Rotationsvermögen bleibt unverändert und das Product enthält nur wenig Fluor. Fluorsilicium wirkt nicht merklich ein (Deville). Fluorbrom wird in der Kälte von Terpentinöl verschluckt und letzteres in eine isomere, zähe, fast constant bei 300° siedende Flüssigkeit verwandelt (Berthelot).

Das Terpentinöl liefert bei der Destillation mit (8 Th.) Chlorkalk und (24 Th.) Wasser Chloroform; bei der Destillation mit dünnem Kalkbrei, in welchen vorher Brom, so lange noch Entfärbung stattfand, eingetropft wurde, geht Bromoform über (Chautard).

Chlorgas wird unter Entwickelung von Wärme und Salzsäure von Terpentinöl absorbirt und bei langsamem Einleiten entsteht eine zähe, farblose, campherartig riechende Flüssigkeit, die ein Gemenge von Chlortereben und gechlortem Terpentinöl ist. — Brom erzeugt gebromtes Terpentinöl. Jod wird Anfangs mit brauner Farbe von Terpentinöl gelöst, aber bald tritt heftiges Verpuffen ein; bei der Destillation von Terpentinöl mit Jod treten Jodwasserstoff und ein zähes, schwarzes, von Kali entfärbt werdendes Oel auf (Deville). — Mit chlorsaurem Kalium und etwas Vitriolöl entzündet sich das Terpentinöl (A. Vogel,

Ann. 74, 114). — Mit Chromoxychlorid tritt Entzündung, mit Zinnchlorid Verdickung und zuweilen auch Entzündung ein.

Kalium lässt das Terpentinöl unverändert; Kalihydrat, Kalilauge und Aetzkalk verändern zuweilen den Geruch etwas und färben es dunkler. Es absorbirt 7 ½ Maass Ammoniakgas und bildet beim Schütteln mit wässrigem Ammoniak eine milchige Flüssigkeit.

Wird das Terpentinöl mit (gut entwässertem) gepulvertem Kalihydrat geschüttelt und dann Schwefelkohlenstoff hinzugefügt, so bildet sich nach einiger Zeit eine dem xanthogensauren Kalium gleichende weisse Krystallmasse, deren wässrige Lösung mit Metallsalzen auch ähnliche Reactionen wie die Xanthogensäure hervorbringt (Scharling, Ann. 74, 235).

§. 526. Aus dem Terpentinöl entstehen — wie schon theilweise im Vorhergehenden erwähnt ist — auf verschiedenen Wegen isomere oder polymere Verbindungen.

Isoterebenthen (Berthelot, Ann. 88, 247). — Englisches Terpentinöl wurde zwei Stunden auf 300° im zugeschmolzenen Rohr erhitzt und dann alles zwischen 176° bis 178° Siedende gesammelt. — Nach Citronenschalen riechende, farblose, dünne Flüssigkeit von 0,8432 spec. Gew. bei 22° und dem Rotationsvermögen $[\alpha] = -10^{\circ}$. — Mit Salpetersäure und Weingeist in Berührung bildet das Isoterebenthen Terpentincampher; es absorbirt bei 24° 34 Proc. Salzsäuregas, damit die Verbindungen $C_{10}H_{16}, HCl$ und $C_{10}H_{16}, 2HCl$ bildend, welche letztere auch bei längerer Berührung mit rauchender Salzsäure entsteht.

Metaterebenthen (Berthelot, l. c.). — Das Product, welches beim Abdestilliren des Isoterebenthens über 250° in der Retorte bleibt, wird mehrere Stunden auf 360° erhitzt und alles unter 360° Flüchtige abdestillirt; der Rückstand ist Metaterebenthen. — Gelbes, zähes Oel, das stark und unangenehm riecht, bei 20° das spec. Gew. 0,913 besitzt, die Polarisationsebene nach links lenkt: $[\alpha] = -3^{\circ},3$ und über 360° fast ohne Zersetzung verdampft. Es absorbirt in derselben Zeit nur halb so viel Sauerstoff, als das Isoterebenthen und bei 24° nur 17,7 Proc. Salzsäuregas.

Tereben (Deville, Ann. 37, 178). — Es bildet sich zugleich mit Colophen bei der Destillation des Terpentinöls mit Schwefelsäure oder Phosphorsäureanhydrid, und Verbindungen desselben mit Chlor, Brom, Jod oder ihren Wasserstoffverbindungen entstehen bei Einwirkung dieser Substanzen auf Terpentinöl.

Kalt gehaltenes Terpentinöl wird tropfenweise mit $^{1}/_{20}$ concentrirter Schwefelsäure vermischt, nach 24 Stunden vom Bodensatz abgegossen und bei einer 210° nicht übersteigenden Temperatur destillirt; das Destillat wird noch so oft mit Schwefelsäure destillirt, bis es die Polarisationsebene nicht mehr ablenkt, dann mit Soda und Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und mit eingesenktem Thermometer rectificirt. — Farbloses, nach Thymian riechendes Oel, von 0,864 spec. Gew. bei 8°, bei 156° siedend und optisch unwirksam. — Bei zweistündigem Erhitzen auf 300° bleibt es unverändert, von Chlor und Brom wird es in Substitutionsproducte verwan-

delt, Jod löst es mit dunkelgrüner Farbe und bei der Destillation gehen Jodwasserstoff, Jod und eine klebrige Flüssigkeit über, die durch Kali entfärbt wird, sich aber rasch verändert; mit den Wasserstoffsäuren geht es Verbindungen — $2 C_{10}H_{12}, HCl$ u. s. w. — ein. — Beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure entsteht eine Säure, deren lösliches Bariumsalz $C_{10}H_{15}BaSO_3$ zusammengesetzt zu sein scheint.

Colophen, $C_{20}H_{32}$ (Deville, l. c.). — Das bei der Darstellung des Terebens mit Schwefelsäure über 210° übergehende Oel wird für sich aufgesammelt und mehrere Male, zuletzt über Antimonkalium rectificirt. — Das Colophen entsteht auch bei der Destillation des Colophoniums über raschem Feuer. — Es ist ein in durchfallendem Lichte farbloses, in auffallendem Lichte indigblau schimmerndes Oel, das gewürzhaft (wie Camphilen) riecht, bei 9° das spec. Gew. 0,940 besitzt, bei 310° bis 315° siedet und die Polarisationsebene nicht ablenkt. Die Dampfdichte ist gefunden 11,13 (berechnet 9,52). Das Colophen absorbirt Chlorwasserstoff und wird indigblau, Kreide entfernt alle Säure wieder; Chlor verwandelt es ohne Gasentwickelung in ein Harz, das sich aus absolutem Alkohol in kleinen, gelben Nadeln absetzt ($C_{20}H_{28}Cl_4$).

Nach Claus soll Colophen bei der Destillation von Jod mit Campher (siehe diesen) entstehen.

Camphen (Berthelot, Ann. 110, 367). — Künstlicher Campher ($C_{10}H_{16}, HCl$) wird mit dem acht- bis zehnfachen Gewicht getrockneter Seife, oder mit dem doppelten Gewicht benzoesauren Natriums in zugeschmolzenen Röhren 30 bis 40 Stunden auf 240° bis 250° erhitzt, der Inhalt dann destillirt, bis sich weisse Dämpfe zeigen, das Destillat nochmals rectificirt und das zwischen 160° bis 180° Uebergehende gesammelt, welches man nach dem Erstarren zwischen Fliesspapier abpresst. — Das Camphen ist eine krystallinische, campherartige Masse, die bei 46° schmilzt und bei 160° siedet, mit Platinmohr in Berührung in eine dem Campher $C_{10}H_{16}O$ sehr ähnliche oder identische Substanz übergeht und sich mit Salzsäure vollständig zu einer krystallinischen Verbindung vereinigt.

Camphilen (Dadyl) (Oppermann, Pogg. Ann. 22, 199. Blanchett und Sell, Ann. 6, 276. Dumas, Ann. 9, 56. Soubeiran und Capitaine, Ann. 34, 311. Deville, Ann. 37, 195). — Künstlicher Campher wird mit 2 bis 3 Th. Aetzkalk gemengt, aus dem Oelbade destillirt und mit dem Destillat dieselbe Operation so oft (vielleicht zehnmal) wiederholt, bis Kalium kein Chlor in demselben mehr nachweist; zuletzt wird über Antimonkalium rectificirt. — Oder man leitet den künstlichen Campher wiederholt in Dampfform durch ein mit Stücken Aetzkalk gefülltes und auf 190° bis 195° erhitztes Rohr. — Das Camphilen ist ein wasserhelles, gewürzhaft schmeckendes und riechendes Oel, von 0,87 spec. Gew. bei 15°, das bei 156° siedet und die Polarisationsebene nicht ablenkt.

Von Chlor wird es in eine Verbindung, $C_{10}H_{15}Cl, HCl$, verwandelt, welche mit weingeistigem Kali $C_{10}H_{15}Cl$ liefert; diese giebt mit Chlor $C_{10}H_{14}Cl_2, HCl$, welche von weingeistigem Kali wieder auf gleiche Weise zersetzt wird (Laurent). Mit Brom wird das Camphilen fest, gegen Jod verhält es sich wie Terpentinöl; mit Salzsäuregas bildet es eine feste, optisch unwirksame Verbindung und ebenso ver-

hält es sich gegen rauchende Salzsäure, in beiden Fällen treten geringe Mengen einer flüssigen Verbindung auf; mit Jodwasserstoff entsteht nur eine flüssige Verbindung. Von rauchender Salpetersäure soll es nicht verändert werden (?), mit Weingeist und Salpetersäure entsteht ein krystallinisches Product.

Terebilen (Blanchet und Sell, Ann. 6, 259. Soubeiran und Capitaine. Deville, l. c.). — Salzsaures Tereben wird mit Aetzkalk und über Kalium destillirt, oder jodwasserstoffsaures Tereben mit Kalihydrat erhitzt und über Antimonkalium rectificirt. — Es ist ein farbloses, dünnflüssiges, wie Tereben riechendes Oel, von 0,843 spec. Gew. bei 21°, das bei 134° siedet und die Polarisationsebene nicht ablenkt. Mit Salzsäure bildet es eine flüssige Verbindung.

§. 527. Terpentinoxydhydrat, $\mathrm{C_{10}H_{16}O, H_2O}$ (Sobrero, Ann. 80, 106). — In einen $\frac{4}{5}$ mit Sauerstoff gefüllten und mit Wasser abgesperrten Ballon lässt man eine einen halben Centimeter dicke Schicht Terpentinöl steigen, stellt sie in das Sonnenlicht und ersetzt den Sauerstoff in dem Masse, als er verschwindet. Die an den Wänden sich bildenden Krystalle werden in wenig Weingeist gelöst und durch Umkrystallisiren aus Weingeist und Wasser gereinigt. — Die Verbindung ist geruchlos, krystallisirt aus heissem Wasser in langen, sternförmig vereinigten Nadeln, löst sich auch in Weingeist und Aether und liefert beim Kochen mit schwefelsäurehaltigem Wasser ein nach Campher und Terpentinöl riechendes Product.

§. 528. Terpin (Terpentincampher, Terpentinölhydrat), $\mathrm{C_{10}H_{20}O_2 + H_2O}$. — Diese schon lange im Terpentinöl beobachtete Verbindung wurde zuerst von Dumas und Peligot (Ann. 14, 75) ihrer Zusammensetzung nach erkannt; Wiggers gab (Ann. 33, 358; 57, 247) eine sichere Methode zu ihrer Darstellung und eine genauere Beschreibung ihrer Eigenschaften und untersucht wurde sie vorzugsweise noch von List (Ann. 67, 362), Deville (Ann. 71, 348) und Berthelot (Ann. 83, 106).

Das Terpin bildet sich zuweilen in längere Zeit aufbewahrten Mischungen von Terpentinöl und Wasser, immer wenn man eine Mischung von Weingeist, Salpetersäure und Terpentinöl stehen lässt; auch aus Citronenöl, Bergamottöl, Copaivaöl, Terpinol und Isoterebenthen scheiden sich bei gleicher Behandlung die Krystalle ab und es kann der Weingeist durch Holzgeist, Aether, Aceton, Benzol u. s. w. ersetzt und statt Salpetersäure Schwefelsäure oder Salzsäure angewandt werden, doch wirken diese Säuren langsamer, als die Salpetersäure.

Man mischt 8 Th. Terpentinöl, 2 Th. Salpetersäure von 1,25 bis 1,30 spec. Gew. und 1 Th. Weingeist von 80 Proc., schüttelt während mehrerer Tage häufig, lässt dann aber mehrere Wochen bei gewöhnlicher Temperatur ruhig stehen. Die am Boden sich ansammelnden braunen Krystallkrusten werden zwischen Papier gepresst, gepulvert und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus warmem Weingeist gereinigt. — 4 Vol. Terpentinöl, 3 Vol. Weingeist von 85 Proc. und 1 Vol. Salpetersäure lässt man in einem flachen Gefässe stehen, worauf die Bildung der Krystalle schon nach mehreren Wochen vollendet ist. — Das Terpin besteht aus wasserhellen, glänzenden, rhombischen Säulen, ist ohne Geruch, Geschmack und Wirkung auf das polarisirte Licht, besitzt das

spec. Gew. 1,0994, löst sich leicht in den erwärmten flüchtigen und fetten Oelen, in 200 Th. kaltem und 22 Th. kochendem Wasser, in 8 bis 10 Th. Aether, in 7 Th. Weingeist (85 Proc.) bei 10° und in 5 bis 6 Th. kochendem Weingeist, leicht in Essigsäure, heissem wässrigem Ammoniak und verdünnten wässrigen Alkalien. Es verliert das Krystallwasser im Vacuum über Schwefelsäure oder Chlorcalcium, schmilzt unter 100°, verliert das Krystallwasser und erstarrt beim Erkalten zu einer milchweissen, undeutlich krystallinischen Masse des wasserfreien Terpins ($C_{10}H_{20}O_2$). — Das wasserfreie Terpin schmilzt bei 103°, sublimirt bei 150° bis 155° (im Luftstrome) in seideglänzenden Nadeln, bleibt bei raschem Abkühlen häufig mehrere Tage zähe und amorph und krystallisirt dann erst wieder beim Berühren mit einem spitzen Körper, Erwärmen auf 36° oder Anhauchen. Das Terpin liefert bei der Destillation mit Phosphorsäureanhydrid Tereben und Colophen, löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe, wobei Wasser abgeschieden und Terpinol ($C_{20}H_{32}, H_2O$) gebildet wird; das Terpinol bildet sich ebenfalls beim Kochen mit wässrigen Lösungen von Schwefelsäure, schwefliger Säure, saurem schwefligsaurem Kalium, Oxalsäure, Weinsäure, Jodwasserstoff, beim Erhitzen mit Chlorzink auf 100°, mit Chlorcalcium, Fluorcalcium, Chlorstrontium und Chlorammonium (aber nicht mit Chlorbarium und Chlornatrium) auf 160° bis 180°; beim Erhitzen mit Jodammonium auf 250° bildet sich eine wässrige Jodammoniumlösung und ein braunes nach Terpinol riechendes Oel. — Mit Salzsäuregas oder wässriger Salzsäure entsteht das zweifach salzsaure Terpentinöl, $C_{10}H_{16}, 2HCl$. Salpetersäure löst das Terpin in der Kälte ohne Zersetzung, beim Erwärmen färbt sich die Lösung dunkler und entwickelt rothe Dämpfe.

Werden die Dämpfe des Terpins über auf 400° erhitzten Natronkalk geleitet, so bilden sich Terebentilsäure, Sumpfgas und Wasserstoff:

$$C_{10}H_{20}O_2 = \underset{\text{Terebentil-säure.}}{C_8H_{10}O_2} + 2CH_4 + 2H.$$

(Personne).

Aus der zur Darstellung des Terpins angewandten Mischung von Salpetersäure, Weingeist und Terpentinöl setzen sich zuweilen keine Krystalle ab, sondern Wasser fällt ein unzersetzt siedendes Oel, $C_{10}H_{18}O$; dasselbe ist immer in der vom Terpin getrennten Mutterlauge enthalten. Es lenkt die Polarisationsebene nach links, $[\alpha] = -42°,4$, scheint unter noch unbekannten Umständen mit Wasser Terpin bilden zu können und verwandelt sich mit Salzsäuregas in $C_{10}H_{16}, 2HCl$ (Deville. Berthelot).

Terpinol, $C_{20}H_{32}, H_2O$ (Wiggers. List. Berthelot, l. c., vergl. Terpin). — Die heisse wässrige Terpinlösung wird mit sehr wenig Salzsäure oder Schwefelsäure vermischt, destillirt, das Destillat mit Chlorcalcium entwässert und rectificirt. — Zweifach salzsaures Terpentinöl zerfällt beim Kochen mit Wasser, Weingeist oder weingeistigem Kali in Salzsäure und Terpinol. — Farbloses, stark lichtbrechendes Oel, das angenehm nach Hyacinthen riecht,

das spec. Gew. 0,852 besitzt und bei 168° siedet. — Mit Salzsäuregas und wässriger Salzsäure bildet es $C_{10}H_{16}, 2HCl$.

Verbindungen des Terpentinöls mit Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure.

§. 529. Einfach salzsaures Terpentinöl. Künstlicher Campher, $C_{10}H_{16}, HCl$. — Es wurde 1803 von Kindt entdeckt und vorzüglich von Trommsdorff (Trommsd. Journ. f. Pharm. 11, 2, 135), Blanchett und Sell (Ann. 6, 271), Dumas (Ann. 9, 56), Berthelot (Ann. de Chim. et de Phys. III, 40, 5 und 31) und Anderen untersucht. — Man leitet durch kalt gehaltenes, rectificirtes Terpentinöl getrocknetes Salzsäuregas bis zur Sättigung, sammelt die nach einigen Stunden abgeschiedene Krystallmasse und reinigt sie durch Abpressen zwischen Papier, Fällen mit Wasser aus der weingeistigen Lösung und Trocknen im Oelbade bis zum Schmelzen. — Wie die verschiedenen Sorten des Terpentinöls in ihrem optischen Verhalten Abweichungen zeigen, so findet man dieses auch bei den daraus dargestellten künstlichen Camphern (Berthelot). Der künstliche Campher besteht aus weissen Flocken, sublimirt in büschelförmig vereinigten Nadeln oder glänzenden Blättern, riecht wie gemeiner Campher zugleich etwas nach Terpentin, schmilzt bei 115°, siedet unter Zersetzung bei 165°, lenkt die Polarisationsebene (nach seiner Abstammung) nach rechts oder links, löst sich in 3 Th. kaltem Weingeist und leicht in flüchtigen und fetten Oelen. Mit Wasser oder absolutem Weingeist auf 170° erhitzt findet nur unvollständige Zersetzung Statt, mit verdünntem Weingeist (10 Proc.) mehrere Male auf 150° bis 160° erhitzt tritt vollständige Zersetzung ein, es bildet sich Salzsäure und Wasser fällt ein campherartig riechendes Oel; Kaliumalkoholat zerlegt ihn bei 150° bis 160° nur unvollständig unter Abscheidung von Chlorkalium; mit weingeistiger Lösung von sulfocyansaurem Kalium mehrere Male auf dieselbe Temperatur erhitzt entsteht ein unangenehm nach Knoblauch riechendes Oel, welches durch Wasser abgeschieden wird (Butlerow, Centralbl. 1856, 406). Eine Lösung von salpetersaurem Silber zerlegt den künstlichen Campher nicht; Chlorzink zersetzt ihn bei 100° unter Salzsäureentwickelung; bei wiederholter Destillation mit Kalk bilden sich Chlorcalcium, Wasser und Camphilen; mit trockner Seife oder benzoesaurem Natrium auf 240° bis 250° erhitzt entsteht Camphen. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn in der Wärme unter Entwickelung von schwefliger Säure; gewöhnliche Salpetersäure lässt ihn unverändert, concentrirte bildet eine rothbraune Lösung und entwickelt rothe Dämpfe. Bei langsamer Einwirkung des Chlors entsteht eine gelbe Flüssigkeit, die sich leicht mit Explosion in Salzsäure und gechlortes Terpentinöl zersetzt.

Zweifach salzsaures Terpentinöl, $C_{10}H_{16}, 2HCl$. — Man lässt Terpentinöl mit rauchender Salzsäure einen Monat in Berührung, oder sättigt die Lösung des Terpentinöls in Weingeist oder Aether mit Salzsäuregas und lässt nach dem Vermischen mit Wasser an der Luft stehen (Berthelot, Ann. 84, 350); oder lässt Salzsäuregas oder rauchende Salzsäure auf Terpin oder Terpinol einwirken (Deville, Ann. 71, 351. List, Ann. 67, 369).

Rhombische Tafeln, die bei 50⁰ (List, 44⁰ Deville) schmelzen, beim Erhitzen Salzsäure entwickeln, sich leicht in kaltem Weingeist lösen, beim Kochen mit Wasser, Weingeist oder weingeistigem Kali Terpinol liefern und mit Kalium ein nach Citronen riechendes Oel geben.

Die gleich zusammengesetzte Verbindung aus Citronenöl soll nach Deville (l. c.) mit dieser identisch sein, nach List krystallisirt aber die Citronenölverbindung in kleinen länglichen Tafeln, löst sich weniger in kaltem Weingeist und besitzt einen niedrigeren Schmelzpunkt (44⁰).

Die dem einfach salzsauren Terpentinöl (künstlichen Campher) entsprechenden Verbindungen des Bromwasserstoffs und Jodwasserstoffs entstehen bei Einwirkung dieser Gase zugleich mit den (flüssig bleibenden) Terebenverbindungen. — Die Verbindung $Є_{10}H_{16},HBr$ gleicht der Chlorwasserstoffverbindung vollkommen im Ansehen, der Krystallform und Geruch, färbt sich aber in weingeistiger Lösung an der Luft roth durch Abscheidung von Brom. — Die Verbindung $Є_{10}H_{16},HJ$ konnte, weil sie selbst unter 0⁰ noch flüssig ist, von der Terebenverbindung nicht getrennt werden; sie ist farblos, scheidet aber an der Luft schnell Jod aus (Deville, Ann. 37, 187).

Das zweifach bromwasserstoffsaure Terpentinöl, $Є_{10}H_{16},2HBr$, stellte Berthelot (Ann. 118, 376) aus Terpin und Bromwasserstoff dar; die Verbindung ist krystallisirbar und gleicht der Chlorwasserstoffverbindung.

Verbindungen des Terebens mit Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure.

§. 530. Halb salzsaures Tereben, $2Є_{10}H_{16},HCl$ (Deville, Ann. 37, 180). — Es bildet sich beim Einleiten des Salzsäuregases in Tereben und ist ein leichtflüssiges Oel von 0,902 spec. Gew. bei 20⁰, das dem Tereben ähnlich riecht und optisch unwirksam ist.

Salzsaures Tereben, $Є_{10}H_{16},HCl$ (Blanchet und Sell, Ann. 6, 275. Soubeiran und Capitaine, Ann. 34, 313. Deville, Ann. 37, 180). — Es ist der beim Einleiten von Salzsäuregas in Terpentinöl flüssig bleibende Theil desselben. — Es wird die Flüssigkeit kurze Zeit im Wasserbade erwärmt, von dem beim Erkalten sich abscheidenden künstlichen Campher getrennt, mit Kreide neutralisirt und durch Abkühlen auf — 10⁰ noch mehr künstlicher Campher abgeschieden; die abgegossene Flüssigkeit wird in 2 Vol. Weingeist gelöst, durch Kochen mit Thierkohle entfärbt, mit Wasser wieder gefällt und mit Chlorcalcium entwässert. — Farbloses Oel, von 1,017 spec. Gew., welches die Polarisationsebene nach links ablenkt: $[\alpha] = -19{,}92^0$ für den gelben Strahl (enthielt aber noch künstlichen Campher gelöst). Von Weingeist soll es in ein saures und öliges Product zerlegt und bei der Destillation nicht zersetzt werden (Blanchet und Sell). Mit Chlorgas behandelt stösst es Dämpfe von Salzsäure aus und wird dickflüssig, mit Kalk destillirt zerlegt es sich in Salzsäure und Terebilen und von Ammoniakgas wird es nicht verändert.

Halb bromwasserstoffsaures Tereben, $2 C_{10}H_{16}, HBr$ (Deville). — Es ist ein farbloses Oel, von 1,021 spec. Gew. bei 24°, ohne Rotationsvermögen.

Bromwasserstoffsaures Tereben, $C_{10}H_{16}, HBr$ (Deville). — So viel als möglich vom bromwasserstoffsauren Terpentinöl getrennt, ist es ein bei — 5° erstarrendes Oel von 1,279 spec. Gew. bei 21°.

Halb jodwasserstoffsaures Tereben, $2 C_{10}H_{16}, HJ$ (Deville). — Die beim Sättigen des Terebens mit Jodwasserstoff entstehende rothe Flüssigkeit wird mit Kreide vom freien Jodwasserstoff, mit verdünnter Kalilauge oder Quecksilber vom Jod und mit Chlorcalcium vom Wasser befreit. — Sie ist dann wasserhell, riecht campherartig, besitzt bei 21° das spec. Gew. 1,084 und färbt sich an der Luft rasch roth.

Jodwasserstoffsaures Tereben, $C_{10}H_{16}, HJ$ (Deville). — Es hat noch nicht von dem gleichzeitig entstehenden, flüssigen, jodwasserstoffsauren Terpentinöl getrennt werden können.

Chlor- und Bromsubstitutionsproducte des Terpentinöls und Terebens (Deville, Ann. 37, 176).

§. 531. Beim Einleiten von Chlor in Terpentinöl erhält man unter Freiwerden von Wärme und Salzsäure eine farblose, klebrige, campherartig riechende Flüssigkeit von 1,360 spec. Gew. bei 15°, welche ein Gemenge von Quadrichlorterpentinöl und Quadrichlortereben ist und die Polarisationsebene nach rechts dreht, wenn es auch aus links ablenkendem Terpentinöl dargestellt wurde.

Quadrichlorterpentinöl, $C_{10}H_{12}Cl_4$. — Bei langsamem Ueberleiten von Chlor über künstlichen Campher entsteht eine gelbe Flüssigkeit ($C_{10}H_{12}Cl_4, HCl$), die sich von selbst mit Heftigkeit in Salzsäure und Quadrichlorterpentinöl zersetzt. — Dieses ist eine krystallinische Masse von 1,5 spec. Gew. bei 8° und ohne Rotationsvermögen; es schmilzt bei 110° bis 115° ohne sich zu verflüchtigen und zersetzt sich in höherer Temperatur.

Quadrichlortereben, $C_{10}H_{12}Cl_4$. — Chlor wird sehr langsam in kalt gehaltenes Tereben geleitet. — Farbloses, zähes, campherartig riechendes Oel, von 1,36 spec. Gew. bei 15° und ohne Rotationsvermögen. Es schwärzt sich beim Erhitzen, entwickelt viel Salzsäure und liefert ein aus Wasser, Salzsäure, Bichlortereben, Quadrichlortereben und salzsaurem Tereben bestehendes Destillat, während Kohle im Rückstande bleibt. Bei der Destillation mit so viel Kalilauge, als zur Sättigung der auftretenden Salzsäure erforderlich ist, besteht das Destillat nach dem Entwässern mit Chlorcalcium aus

Bichlortereben, $C_{10}H_{14}Cl_2$, ein farbloses Oel, von 1,137 spec. Gew. bei 20°, das bei der Destillation viel salzsaures Tereben liefert und Kohle hinterlässt.

Brom und Terpentinöl vereinigen sich unter Entwickelung von vielem Bromwasserstoff zu einer dunkelrothen, klebrigen, rauchenden

Flüssigkeit, welche nach Behandlung mit Kreide und Chlorcalcium das polarisirte Licht nach rechts ablenkt und bei 20° das spec. Gew. 1,975 besitzt. Die Zusammensetzung ist $C_{10}H_{12}Br_4$.

Quadribromtereben, $C_{10}H_{12}Br_4$, entsteht aus Brom und Tereben, ist eine klebrige, rothe Flüssigkeit, besitzt bei 20° das spec. Gew. 1,978 und zersetzt sich beim Erhitzen.

§. 532. Terebinsäure, Terebilsäure, $C_7H_{10}O_4$. — Sie bildet sich bei der Oxydation des Colophoniums und des Terpentinöls mit Salpetersäure und wurde von Bromeis 1841 (Ann. 37, 297) entdeckt, später von Rabourdin (Ann. 52, 391), Caillot (Ann. 64, 376) und vorzüglich von Ekman 1861 (Akademisk Afhandl. Stockholm, und briefl. Mittheil.) untersucht. — Die Terebinsäure zeigt so merkwürdige Eigenschaften, wie wir sie in ähnlicher Weise nur bei der gewöhnlichen Phosphorsäure und Metaphosphorsäure antreffen.

Sie zersetzt die kohlensauren Salze und bildet dann Salze von der Formel $C_7H_9MO_4$, die sauer reagiren, aber die kohlensauren Salze nicht weiter zersetzen. Bringt man sie jedoch mit den freien Basen zusammen, so nehmen sie MHO auf und verwandeln sich in neutral reagirende Salze der Formel $C_7H_{10}M_2O_5$: diaterebinsaure Salze. Die letzteren mit Säuren zersetzt geben einen Niederschlag von Terebinsäure, $C_7H_{10}O_4$. Es scheint demnach, dass die Terebinsäure sich zur Diaterebinsäure verhält, wie Metaphosphorsäure zur gewöhnlichen Phosphorsäure, dass die Diaterebinsäure aber nicht im freien Zustande existiren kann, sondern sogleich in Wasser und die Metasäure (d. i. Terebinsäure) zerfällt:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_7\overset{'''}{H_9}O_2\\ H_3\end{matrix}\right\}O_3}_{\text{Diaterebinsäure.}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_7\overset{'''}{H_9}O_2\\ H\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Terebinsäure.}} + H_2O.$$

Für diese Annahme sprechen auch die Eigenschaften der Aether und Amide. — Der Aether der Terebinsäure, $\left.\begin{matrix}C_7\overset{'''}{H_9}O_2\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}O_2$, reagirt sauer, ist unzersetzt destillirbar, zerlegt sich beim Behandeln mit überschüssigen Basen in Alkohol und diaterebinsaure Salze, giebt aber beim vorsichtigen Vermischen mit Basen zerfliessliche Salze, die wahrscheinlich (analysirt sind sie noch nicht) Salze der Aethyldiaterebinsäure, $\left.\begin{matrix}C_7\overset{'''}{H_9}O_2\\ (C_2H_5)HM\end{matrix}\right\}O_3$, sind; beim Vermischen mit einer Säure entsteht in der Kälte noch kein Niederschlag, beim Erwärmen scheidet sich aber Terebinsäureäther ab. — Das Amid der Terebinsäure wird erhalten durch Erhitzen des terebinsauren Ammoniums, seine Zusammensetzung ist $\left.\begin{matrix}C_7\overset{'''}{H_9}O_2\\ H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\ O\end{matrix}$; es reagirt neutral, zerlegt nicht die kohlensauren Salze, zersetzt sich aber mit kaustischen Alkalien in diaterebaminsaure Salze:

$\left.\begin{matrix} H_2 \\ C_7 \overset{\prime\prime}{H}_9 O_2 \\ H M \end{matrix}\right\} \begin{matrix} N \\ O_2 \end{matrix}$. Aus diesen Salzen fällt auf Zusatz einer Säure wieder Terebinamid (wie aus dem diaterebinsauren Salze wieder Terebinsäure).

Aus dem Verhalten der Terebinsäure in höherer Temperatur, welche Zerfallen in Kohlensäure und Brenzterebinsäure bewirkt:

$$C_7 H_{10} O_4 = \underset{\text{Brenzterebinsäure.}}{C_6 H_{10} O_2} + C O_2;$$

und aus dem Verhalten der Brenzterebinsäure gegen schmelzendes Kalihydrat, welches sie unter Wasserstoffentwickelung in Essigsäure und Buttersäure zerlegt (vergl. §. 215), kann endlich auf folgende Gruppirung der Elemente geschlossen werden:

$$\underset{\text{Brenzterebinsäure.}}{\left.\begin{matrix} C_2 \overset{\prime}{H}_3 O \\ \overset{IV}{C_4 H_6} \\ H \end{matrix}\right\} O}, \quad \underset{\text{Terebinsäure.}}{\left.\begin{matrix} C_2 \overset{\prime}{H}_3 O \\ \overset{\prime\prime}{C} O \\ \overset{IV}{C_4 H_6} \\ H \end{matrix}\right\} O_2}, \quad \underset{\text{Diaterebinsäure.}}{\left.\begin{matrix} C_2 \overset{\prime}{H}_3 O \\ \overset{\prime\prime}{C} O \\ \overset{IV}{C_4 H_6} \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_3}.$$

Zu Salpetersäure von 1,25 spec. Gew., die sich in einer geräumigen, tubulirten, mit gut gekühlter Vorlage versehenen Retorte befindet, lässt man nach und nach Terpentinöl fliessen, indem man gleichzeitig erwärmt, dampft zuletzt in einem Kolben zum Syrup ein, verdünnt mit Wasser, filtrirt vom abgeschiedenen Harz, verdunstet wieder zum Syrup und lässt mehrere Tage stehen. Die herauskrystallisirte Terebinsäure wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Wasser gereinigt. — Die Terebinsäure bildet beim raschen Ausscheiden mikroskopische Doppelpyramiden, beim langsamen Krystallisiren kurze, glänzende, prismatische Krystalle, schmilzt bei 168°, sublimirt aber schon von 100° an und zerlegt sich bei der Destillation in Brenzterebinsäure und Kohlensäure; 100 Th. Wasser lösen bei 14°,7 0,97 Th., in Siedhitze 119 Th.; 100 Th. absoluter Alkohol lösen bei 14°,2 5,47 Th., beim Kochen 67,1 Th.; 100 Th. Aether lösen bei 10°,2 0,7 Th., beim Kochen 1,45 Th. der Säure.

Von Salpetersäure wird sie nicht verändert, von concentrirter Schwefelsäure geschwärzt. — Die warme Lösung der Terebinsäure löst Zink und Eisen unter Wasserstoffentwickelung. Ihre Salze sind alle krystallisirbar, trocknen aber häufig beim freiwilligen Verdunsten ihrer Lösung zu einem Gummi ein, der erst beim Stehen an feuchter Luft krystallinisch wird; alle Salze reagiren sauer und verwandeln sich beim Behandeln mit überschüssigen Alkalien oder beim Kochen mit gewissen Metalloxyden in diaterebinsaure Salze.

Terebinsaure Salze, $C_7 H_9 M O_4$.

Terebinsaures Kalium, $C_7 H_9 K O_4 + H_2 O$, und terebinsaures Natrium, $C_7 H_9 Na O_4 + H_2 O$, werden durch Lösen der berechneten Menge kohlensauren Alkalis in der Säure und Abdampfen zum Syrup in leicht löslichen Krystallen erhalten, welche bei 100° das Krystallwasser verlieren. — Terebinsaures Ammonium, $C_7 H_9 (NH_4) O_4$, bildet leicht lösliche Prismen, die bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei 100° schneller das Ammoniak verlieren.

— Terebinsaures Barium, $C_7H_9BaO_4 + 2H_2O$, wird aus der syrupdicken Lösung durch Weingeist in Nadeln gefällt. — Die verdünntere Lösung des Bariumsalzes setzt auf Zusatz von Weingeist langsam ein in Warzen krystallisirendes Salz ab, während in der Lösung freie Terebinsäure ist; dasselbe Salz entsteht, wenn man gleiche Molecüle diaterebinsaures Barium und Terebinsäure zusammen krystallisiren lässt; aus seiner Auflösung in Wasser fällt Weingeist ein Gemenge von terebinsaurem und diaterebinsaurem Barium. Vielleicht ist dieses Salz eine den pyrophosphorsauren Salzen entsprechende Verbindung, $\left.\begin{matrix}C_7H_9O_2\\C_7H_9O_2\\Ba_2H_2\end{matrix}\right\}O_5$, womit aber der gefundene Barytgehalt (40,6 und 41,5 Ba_2O) nicht stimmt. — Terebinsaures Blei, $2(C_7H_9PbO_4) + H_2O$, bildet in 6 Th. kaltem Wasser lösliche, warzenförmig gruppirte Nadeln. — Terebinsaures Silber, $C_7H_9AgO_4$, besteht aus feinen Nadeln, die sich in 100 Th. Wasser von 19°, in weniger heissem Wasser lösen.

Diaterebinsaure Salze, $C_7H_{10}M_2O_5$. — Sie reagiren alle neutral (nicht basisch), werden durch Kohlensäure nicht zerlegt, geben beim Erhitzen (ausser Krystallwasser) kein Wasser ab, sind (mit Ausnahme des Kalium- und Ammoniumsalzes) krystallisirbar und schwerer löslich als das terebinsaure Salz desselben Metalls; das Bariumsalz und Magnesiumsalz halten 1 Mol. Krystallwasser so fest gebunden, das es ohne Zersetzung des Salzes nicht ausgetrieben werden kann, bei der Zerlegung dieser Salze mit salpetersaurem Silber entsteht aber wieder gewöhnliches diaterebinsaures Silber. Säuren fällen aus der Lösung der diaterebinsauren Salze wieder Terebinsäure.

Diaterebinsaures Kalium und Ammonium sind zerfliesslich und krystallisiren nicht. — Diaterebinsaures Barium, $C_7H_{10}Ba_2O_5 + 3H_2O$, trocknet zu einer gummigen Masse ein, die bei 140° nur $2H_2O$ verliert; Alkohol scheint ebenfalls die Verbindung $C_7H_{10}Ba_2O_5 + H_2O$ zu fällen; an der Luft wird wieder Wasser aufgenommen und die zerflossene Masse krystallisirt dann zu einer Verbindung $C_7H_{10}Ba_2O_5 + 4H_2O$. — Diaterebinsaures Calcium, $C_7H_{10}Ca_2O_5 + 3H_2O$, scheidet sich in sehr schwer löslichen mikroskopischen Tafeln beim freiwilligen Verdunsten der Lösung ab, beim Kochen derselben fällt es in wasserfreien kleinen Krystallen. — Diaterebinsaures Blei, $C_7H_{10}Pb_2O_5 + 2H_2O$, bildet kleine Krystallwarzen, die unlöslich in kaltem Wasser sind, von kochendem theilweise unter Bildung des basischen Salzes zersetzt werden. Es existirt auch ein basisches Bleisalz, $C_7H_{10}Pb_2O_5, 2PbHO + H_2O$, das beim Auflösen von 1 Mol. Pb_2O in einem Molecül der Säure beim Eindampfen plötzlich herausfällt und welches kein Wasser ohne Zersetzung abgiebt. — Diaterebinsaures Silber, $C_7H_{10}Ag_2O_5$. Aus kochendem Wasser, in welchem es sehr wenig löslich ist, scheidet es sich beim Erkalten in Nadeln ab; aus den kalten Lösungen der löslichen diaterebinsauren Salze wird es durch Silbersalze amorph gefällt.

Terebinsäure-Aethyläther, $\left.\begin{matrix}C_7\overset{'''}{H_9}O_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O_2$. — Das teribensaure Silber wird mit Jodäthyl oder die Säure mit absolutem Alkohol auf 150° in zugeschmolzenen Röhren erhitzt. — Er ist ölförmig, riecht bei gewöhnlicher Temperatur wenig, in der Wärme eigenthümlich aromatisch, schmeckt gewürzhaft, hinterher etwas bitter, besitzt bei 16° das spec. Gew. 1,113, siedet bei 255° unzersetzt, ist in kaltem Wasser wenig, in heissem etwas mehr löslich und wird beim Kochen damit (oder mit Sodalösung) kaum zersetzt; die Alkalien zerlegen ihn leicht in Weingeist und ein diaterebinsaures Salz. Der feuchte Aether reagirt stark sauer und bil-

det bei Behandlung mit (nicht überschüssigen) Basen sehr leicht lösliche, zu gummiartigen Massen eintrocknende Salze, von welchen noch keines vollkommen rein dargestellt ist. Säuren fällen aus der Lösung dieser Salze nicht in der Kälte, sondern erst beim Erwärmen den Terebinsäureäther, daher man sie wohl als äthyldiaterebinsaure Salze betrachten kann (siehe oben).

Die Lösung des Aethers in absolutem Alkohol giebt beim Einleiten von trocknem Ammoniak kein Amid; wässriges Ammoniak löst den Aether langsam auf und beim Verdunsten über Schwefelsäure bleibt eine gummiartige Masse, die sauer reagirt, in Wasser in allen Verhältnissen löslich ist, deren Lösung mit Salzsäure weder in der Kälte noch Wärme einen Niederschlag giebt und beim Kochen mit Quecksilberoxyd eine schwer lösliche, krystallinische Quecksilberverbindung liefert, die auch durch Fällen mit salpetersaurem Quecksilber(oxyd) gewonnen wird.

Diaterebinsaures Silber wird von Jodäthyl vollkommen zersetzt, es entsteht vielleicht auch Diaterebinsäureäther, aber schon bei 40° tritt Zersetzung in Terebinsäureäther und Alkohol ein:

$$\left.\begin{matrix}C_7\overset{\prime\prime\prime}{H}_9\,O_2\\(C_2H_5)_2H\end{matrix}\right\}O_3 = \left.\begin{matrix}C_7H_9\,O_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O_2 + C_2H_6O.$$

Diaterebinsäureäther. Terebinsäureäther.

Terebamid, $\left.\begin{matrix}C_7\overset{\prime\prime\prime}{H}_9\,O_2\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\O\end{matrix}$. — Terebinsäure wird im Ammoniakgas erhitzt; es tritt erst Schmelzung der Masse ein, die dann fest wird und bei 140° wieder schmilzt und sich in das Amid verwandelt; bei 160° erfolgt die Amidbildung rascher. Zugleich mit Wasser tritt ein Sublimat auf, welches in Wasser leicht löslich ist und aus der Lösung beim Verdampfen krystallisirt.

Die Krystalle des Terebamids sind in Wasser und Weingeist in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich, die Lösungen reagiren nicht auf Lackmus und zersetzen auch nicht die kohlensauren Salze. Kaustische Alkalien lösen das Amid leicht und Säuren scheiden es wieder unverändert ab, in der alkalischen Lösung befinden sich aber diaterebaminsaure Salze.

Das diaterebaminsaure Barium, $\left.\begin{matrix}H_2\\C_7\overset{\prime\prime\prime}{H}_9\,O_2\\HBa\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\O_2\end{matrix}$, ist leicht löslich in Wasser, und trocknet beim Verdunsten der Lösung zu einem Gummi ein, wird jedoch durch Weingeist krystallinisch gefällt und bildet nach dem Trocknen ein lockeres, seideglänzendes Gewebe mikroskopischer Nadeln.

§. 533. Terebentilsäure, $C_8H_{10}O_2$ (Personne, Ann. 100, 253). — Das beim Ueberleiten der Terpindämpfe über 400° heissen Natronkalk entstehende Product wird mit Salzsäure behandelt. — Die Terebentilsäure krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen, weissen Nadeln, besitzt schwachen Bocksgeruch, löst sich kaum in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether, schmilzt bei 90°, destillirt (unter geringer Zersetzung) bei 250°, dabei einen scharfen, die Nase stark reizenden

Dampf gebend und krystallisirt bei der Sublimation in kleinen Blättchen. — Das Calciumsalz, $C_8H_9CaO_2$, krystallisirt in kleinen, weissen, seideartigen Nadeln. — Das Bleisalz trocknet zum Gummi ein. — Das Silbersalz, $C_8H_9AgO_2$, löst sich schwierig in kochendem Wasser und krystallisirt beim Erkalten der Lösung.

Mit Alkohol bildet die Terebentilsäure leicht einen nach Birnen und Ananas riechenden Aether.

Mit dem Terpentinöl isomere (oder polymere) Oele.

§. 534.

Citronenöl (Blanchet und Sell. Dumas, Ann. 9, 61. Soubeiran und Capitaine. Berthelot). — Es wird durch Pressen oder Destillation mit Wasser aus den Citronenschalen (Citrus medica) gewonnen.

Das Citronenöl ist wasserhell, dünnflüssig, riecht angenehm nach Citronen, besitzt das spec. Gew. 0,85, siedet bei etwa 170° und lenkt die Polarisationsebene nach rechts (nach Biot $[\alpha] = + 80°,5$, nach Berthelot $[\alpha] = + 72°,5$). Es vermindert sein Rotationsvermögen nicht beim Erhitzen auf 300°, sondern erst bei 360°, auch nicht beim zwanzigstündigen Erhitzen mit Borsäure oder dreissigstündigen mit Weinsäure oder Citronensäure auf 100°, dagegen bei gleicher Behandlung mit Oxalsäure oder Chlorzink. — Wie das Terpentinöl absorbirt es an der Luft Sauerstoff und erhält oxydirende Eigenschaften, wird beim Erhitzen mit Salpetersäure zersetzt und verwandelt sich in Berührung mit Weingeist und Salpetersäure in einen dem Terpin (S. 1011) sehr ähnlichen oder identischen Körper, liefert bei der Destillation mit Schwefelsäure oder Phosphorsäureanhydrid Tereben und Colophen und verbindet sich mit Salzsäure zu $C_{10}H_{16}, HCl$ und $C_{10}H_{16}, 2HCl$, von welchen letzteres in bei weitem vorherschender Menge entsteht.

Das zweifach salzsaure Citronenöl, $C_{10}H_{16}, 2HCl$, wird beim Einleiten von Salzsäuregas in Citronenöl oder längerem Stehen des letzteren mit wässriger Salzsäure gewonnen; ein Theil des Oels bildet immer eine flüssige salzsaure Verbindung, von welcher die Krystalle durch Abpressen getrennt werden müssen. — Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Weingeist sind sie kleine, nach Thymian riechende Blättchen, die optisch unwirksam sind, bei 44° (oder darunter) schmelzen, bei 50° sublimiren und bei 142° unter Zersetzung sieden; 5,8 Th. Weingeist von 0,80 spec. Gew. lösen bei 14° 1 Th. der Verbindung. — Bei gelindem Erwärmen mit Kalium entsteht Citronenöl, beim Kochen damit oder Erhitzen mit Kalk oder Baryt entsteht Citron.

Das Citron, $C_{10}H_{16}$ (über Darstellung vergl. Camphylen), ist ein wasserhelles, gewürzhaft, dem Citronenöl ähnlich riechendes Liquidum, von 0,85 spec. Gew.; es siedet bei 165° und ist optisch unwirksam (Blanchet und Sell; Dumas; Soubeiran und Capitaine; Deville).

Das Citrilen, bei der Destillation des flüssigen zweifach salzsauren Citronenöls mit Kalk sich bildend, besitzt das spec. Gew. 0,88, siedet bei 168° und ist optisch unwirksam (Blanchet und Sell).

Citronencampher bildet sich in dem der Luft lange ausgesetzten Citronenöl und scheidet sich beim Erkalten aus dem Rückstande, wenn von dem Citronenöl der flüchtigere Theil abdestillirt wird. — Boissenot (Ann. de Chim. et de Phys. 1829, 41, 434) und Mulder (Ann. 31, 69) erhielten eine Substanz, die bei etwa 45° schmolz, in etwas höherer Temperatur sublimirte, über 100° siedete, schwach nach Citronenöl roch und scharf und stechend schmeckte; sie löste sich nicht in kaltem, leicht in kochendem Wasser, in Essigsäure, Weingeist und Aether und schied sich aus der heissen, wässrigen Lösung beim Erkalten krystallinisch ab; in Salzsäure löste sie sich, verschluckte aber kein Salzsäuregas; kalte Salpetersäure löste sie unzersetzt, beim Erhitzen mit derselben

entwickelten sich rothe Dämpfe, es wurde aber keine Oxalsäure gebildet. Die Zusammensetzung (nach Mulder) entspricht der Formel $C_{10}H_{20}O_5$.

Berthelot erhielt aus dem Citronenöl eine andere Verbindung, die in farblosen, flüchtigen Krystallen anschoss, erst über 100° schmolz, in Wasser fast unlöslich, in heissem Weingeist sehr wenig löslich war; diese Lösung erstarrte beim Erkalten gallertartig. Die procentische Zusammensetzung war $C = 58,0$; $H = 7,5$; $O = 34,5$.

Bergamottöl (Ohme, Ann. 31, 316. Soubeiran und Capitaine l. c. und Ann. 35, 313). — Es wird durch Zerreissen der Fruchtschalen von Citrus Bergamia gewonnen. — Die bis jetzt ausgeführten Analysen des Bergamottöls haben stets einen Sauerstoffgehalt (2,6 bis 16,1 Proc.) ergeben, welcher entweder durch Aufnahme von Sauerstoff an der Luft oder durch eine ursprünglich dem Oele beigemengte sauerstoffhaltige Verbindung zu erklären ist. — Das Bergamottöl ist nach der Destillation mit Wasser leicht beweglich und wasserhell, riecht angenehm, besitzt das spec. Gew. 0,85 bis 0,88, siedet bei 183° bis 195°, erstarrt mehrere Grade unter 0°, lenkt die Polarisationsebene nach rechts (25°); wenn man der fractionirten Destillation unterwirft, so kann das erste Destillat das Rotationsvermögen $[\alpha] = + 49°,4$ besitzen, die folgenden Destillate zeigen immer geringeres Rotationsvermögen, welches beim letzten $[\alpha] = - 6°,6$ werden kann. Das Bergamottöl löst sich in absolutem Weingeist in jedem Verhältniss, in ½ Th. Weingeist von 0,85 spec. Gew. und 2 Th. Weingeist von 0,951 spec. Gew. — Bei der Destillation mit Phosphorsäureanhydrid geht ein nach Terpentinöl riechendes Oel ($C_{10}H_{16}$) von geringem Rotationsvermögen über; bei der Destillation mit Kalihydrat verliert es seinen angenehmen Geruch; beim Hinstellen mit Salpetersäure und Weingeist bildet sich Terpin. Beim Einleiten von Salzsäuregas und Destillation mit Wasser geht ein farbloses, neutrales, optisch unwirksames Oel über, das bei 185° siedet, das spec. Gew. 0,896 besitzt und wahrscheinlich $C_{10}H_{16}, 2HCl$ zusammengesetzt ist.

Apfelsinenöl (Völkel, Ann. 39, 120); aus den Schalen der Apfelsinen (Citrus aurantium sinensis), riecht angenehm dem Citronenöl ähnlich.

Pomeranzenöl (Soubeiran und Capitaine); aus den Schalen der Pomeranzen (Citrus aurantium). Angenehm riechendes, dünnflüssiges Oel, von 0,83 bis 0,88 spec. Gew. Es siedet bei 180° und lenkt die Polarisationsebene nach rechts: $[\alpha] = + 125°,6$ bis $127°,4$ (für den gelben Strahl). Beim Sättigen mit Salzsäuregas entsteht eine flüssige und feste Verbindung; letztere ist $C_{10}H_{16}, 2HCl$, besitzt die Krystallform der entsprechenden Citronenverbindung, schmilzt bei 50° und ist optisch unwirksam.

Limettöl, $C_{10}H_{16}$ (Dumas, Ann. 15, 160); aus den Schalen von Citrus limetta.

Mandarinöl, $C_{10}H_{10}$ (Luca, Journ. f. prakt. Chem. 75, 187); aus den Schalen von Citrus bigaradia sinensis und myrtifolia. Dünnflüssiges, angenehm, aber von Citronen- und Orangenöl verschieden riechendes Oel, von 0,85 spec. Gew., bei 178° siedend und die Polarisationsebene nach rechts ablenkend $[\alpha] = + 85°,5$. — Mit weingeistiger Salpetersäure bildet sich eine Krystallmasse (Terpin), mit gasförmiger oder rauchender Salzsäure die Verbindung $C_{10}H_{16}, 2HCl$, welche kleine, durchsichtige Blättchen bildet, eigenthümlich riecht und sich unzersetzt verflüchtigt.

Lavendelöl (Thénard 1811. Saussure, Schweigg. Journ. 29, 172. Ann. 3, 163. Vauquelin, Schweigg. Journ. 35, 435. Kane, Ann. 32, 287. Bell, Centralbl. 1849, 491. Lallemand, Ann. 114, 198). — Durch Destillation der Blüthen und Blätter von Lavandula angustifolia gewonnen.

Es riecht angenehm nach der Pflanze, lenkt die Polarisationsebene nach links, enthält stets Essigsäure und ausser den Bestandtheilen des Spiköls (siehe unten) einen bei 200° bis 210° siedenden Kohlenwasserstoff, der die Polarisationsebene nach links lenkt und mit Salzsäure eine wenig beständige, flüssige Verbindung, $C_{10}H_{16}, 2HCl$ (welche auch mit Salpetersäure nichts Krystallinisches liefert), bildet.

Spiköl (Literatur siehe beim Lavendelöl). — Aus den Blüthen und Blättern von Lavandula latifolia. Es enthält einen bei 175° siedenden Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{16}$, der die Polarisationsebene nach rechts ablenkt und mit Salzsäure eine flüssige Verbindung eingeht, aus der rauchende Salpetersäure einige Krystalle abscheidet. — Der bei 200° bis 210° überdestillirende Theil des Spiköls enthält viel Campher, der sich mit Salpetersäure isoliren lässt und die Polarisationsebene wie der gewöhnliche Campher ablenkt.

Lorbeeröl von Guiana, Ocoteaöl (Hancock, 1824. Brandes Archiv 13, 291; 36, 333. Stenhouse, Ann. 50, 155). — In den Stamm eines im spanischen Guiana wachsenden Baumes, welcher der Familie der Laurineen, den Gattungen Ocotea oder Pinus angehört, macht man Einschnitte und destillirt das ausfliessende Oel mit Wasser. — Es ist wasserhell, riecht nach Citronenöl und Terpentinöl, besitzt das spec. Gew. 0,864 und siedet zwischen 150° und 163°. — Mit weingeistiger Salpetersäure in Berührung entstehen weisse Krystalle von Terpin, $C_{10}H_{20}O_2$, die bei 125° schmelzen und bei 130° sublimiren.

Oel von Peucedanum Oreoselinum (Schnedermann und Winkler, Ann. 51, 336). — Das frische Kraut wird mit Wasser destillirt. Wachholderähnlich riechendes Oel, von 0,84 spec. Gew., bei 163° siedend und mit Salzsäure eine terpentinähnlich riechende Verbindung, $C_{10}H_{16}, HCl$, gebend, die farblos ist, sich allmälig bräunt und bei 190° siedet.

Pfefferöl (Dumas, Ann. 15, 159. Soubeiran und Capitaine). — Schwarzer Pfeffer (die unreifen Beeren) oder weisser Pfeffer (der Samen von Piper nigrum) wird zerstossen und mit Wasser destillirt. — Wasserhelles, nach Pfeffer riechendes und milde schmeckendes Oel, von 0,86 spec. Gew. und bei 167° bis 170° siedend. Mit Salzsäure bildet es eine flüssige Verbindung, wahrscheinlich $C_{10}H_{16}, 2HCl$.

Gaultherilen (Cahours, Ann. 52, 331). — Im Wintergreenöl von Gaultheria procumbens zugleich mit Methylsalicylsäure enthalten und bei der Destillation mit Kali übergehend. Farblos, dünnflüssig, pfefferähnlich riechend und bei 160° siedend.

Gomartöl (Deville, Ann. 71, 354). — Gomartharz — verdickter Saft von Bursera gummifera — wird mit Wasser destillirt. — Farbloses, durchsichtiges, terpentinölähnlich riechendes Oel, beim Sättigen mit Salzsäure eine in weissen Nadeln krystallisirende Verbindung, $C_{10}H_{16}, 2HCl$, gebend.

Petersilienöl (Löwig und Weidmann, Ann. 32, 283). — Petersiliensamen (von Apium Petroselinum) wird mit Wasser destillirt. — Farbloses, dünnflüssiges, nach Petersilie riechendes Oel, von 1,01 bis 1,14 spec. Gew., das zwischen 2° und 8° erstarrt und zwischen 160° und 170° siedet. — Es absorbirt Salzsäure unter Wärmeentwickelung und färbt sich braun.

Aus dem mit Petersiliensamen destillirten Wasser setzt sich nach einiger Zeit Petersiliencampher, $C_{12}H_{14}O_4$, ab (Martius, Ann. 4, 267. Blanchet und Sell, Ann. 6, 301. Rump, Buchner's Repert. 56, 21. Löwig und Weidmann, ibid. 70, 163). Er bildet lange, seideglänzende Säulen, riecht schwach nach Petersilie, schmilzt bei 30° und siedet bei etwa 300° unter Zersetzung.

Sadebaumöl, Sabinaöl (Dumas, Ann. 15, 158). — Die Blätter und jungen Zweige von Juniperus sabina werden mit Wasser destillirt. — Wasserhelles, nach der Pflanze riechendes Oel, von 0,89 bis 0,94 spec. Gew., das bei 155° bis 161° siedet.

Thymen (Doveri, Ann. 64, 374. Stenhouse, Ann. 98, 308. Lallemand, Ann. 102, 119). — Kommt im Thymianöl zugleich mit dem Thymol (§. 395) und Cymol (§. 422) vor und wird durch Destillation des unter 185° siedenden Theils desselben über Kalihydrat und wiederholte fractionirte Destillation des Uebergegangenen, wobei das unter 165° Siedende für sich gesammelt wird, möglichst von dem bei 175° siedenden Cymol getrennt. — Farbloses, nach

Thymian riechendes Oel, von 0,868 spec. Gew. und bei 160° bis 165° siedend; es lenkt die Polarisationsebene nach links ab. Mit Salzsäure geht es eine flüssige Verbindung ein.

Im Oele von Ptychotis ajowan kommt neben Thymol ein Kohlenwasserstoff vor, der nach Stenhouse (l. c.) $\bar{C}_{10}H_{16}$, also vielleicht mit dem Thymen identisch, nach Haines (Ann. 98, 315) Cymol, $\bar{C}_{10}H_{14}$, ist.

Wachholderbeeröl (Trommsdorff. Blanchet, Ann. 7, 165. Dumas, Ann. 15, 158. Soubeiran und Capitaine). — Die reifen, noch grünen Beeren von Juniperus communis werden zerquetscht und mit Wasser destillirt, oder erst mit kaltem Wasser ausgezogen und dann destillirt. — Wasserhelles oder gelbliches, dünnflüssiges Oel, das nach Wachholder riecht und gewürzhaft schmeckt, das spec. Gew. 0,84 bis 0,88 besitzt, zwischen 155° bis 282° siedet und die Polarisationsebene nach links ablenkt: $[\alpha] = -3^{0},5$. Mit Wasser auf 40° erwärmt oder mit Kalilauge gemengt scheidet es feine Nadeln eines Hydrats (Terpin) ab, mit Salzsäuregas bildet es eine nicht krystallisirende Verbindung, $\bar{C}_{15}H_{24}, 2HCl$ (?).

Aus dem in einer lose verschlossenen Flasche längere Zeit aufbewahrten Oele setzen sich farblose, büschelförmig vereinigte Tafeln von Wachholderbeercampher ab, die geruchlos und geschmacklos sind, in der Hitze schmelzen, krystallinisch wieder erstarren und sich unzersetzt verflüchtigen. Er löst sich ziemlich in heissem Wasser, leichter in Weingeist und Aether.

Cubebenöl, $\bar{C}_{15}H_{24}$ (Müller, Ann. 2, 90. Blanchet und Sell. Winckler, Ann. 8, 203. Capitaine und Soubeiran). — Die Cubeben (Piper Cubeba) liefern bei der Destillation mit Wasser ein farbloses, aromatisch riechendes, etwas dickes Oel, von 0,929 spec. Gew., das zwischen 250° und 260° unter theilweiser Zersetzung siedet, an der Luft verharzt und die Polarisationsebene nach links ablenkt. — Mit concentrirter Schwefelsäure scheint es eine Sulfosäure zu bilden, bei der Destillation damit verwandelt es sich (wie das Terpentinöl) in eine isomerische Modification, welche die Polarisationsebene viel weniger ablenkt. — Es absorbirt Salzsäuregas, färbt sich damit braun und bildet eine krystallinische Verbindung, $\bar{C}_{15}H_{24}, 2HCl$, die aus Weingeist in farblosen und geruchlosen, bei 131° schmelzenden und die Polarisationsebene nach links ablenkenden Prismen anschiesst.

Aus dem Cubebenöl setzen sich häufig Krystalle von Cubebencampher, $\bar{C}_{15}H_{26}\bar{O}$, ab, die nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich sind, bei 68° schmelzen, wieder krystallinisch erstarren und bei etwa 150° unzersetzt destilliren. Kochende Kalilauge löst geringe Mengen des Cubebencamphers, concentrirte Schwefelsäure löst ihn und bildet eine Sulfosäure, Salpetersäure verwandelt ihn in ein braunes Harz und Chlor in eine klebrige Masse.

Copaivaöl, $\bar{C}_{10}H_{16}$ oder $\bar{C}_{15}H_{24}$ (Bonastre, Journ. de Pharm. 11, 529. Blanchet. Soubeiran und Capitaine). — Der Copaivabalsam wird für sich oder mit Wasser destillirt. Wasserhelles, dünnflüssiges Oel, das dem Balsam ähnlich riecht, scharf und anhaltend bitter schmeckt, das spec. Gew. 0,88 bis 0,91 besitzt, bei —26° theilweise krystallinisch erstarrt, bei 245° bis 260° siedet, die Polarisationsebene nach links ablenkt: $[\alpha] = -34{,}2$ (für den gelben Strahl), sich in jedem Verhältniss mit Schwefelkohlenstoff und Aether mischt, in 2,5 Th. absolutem und 30 Th. Weingeist von 0,85 spec. Gew. löst. — Mit Chlor im Sonnenlicht färbt sich das Oel unter Erhitzung gelb, blau und grün und scheidet eine weisse, krystallinische Masse ab. Jod wird mit brauner Farbe gelöst, ohne dass bei langsamem Zusatz Verpuffung eintritt, und beim Sättigen mit Salzsäuregas entstehen eine flüssige und eine feste krystallinische Verbindung. Die letztere, $\bar{C}_{10}H_{16}, 2HCl$ oder $\bar{C}_{15}H_{24}, 3HCl$, bildet kurze, durchsichtige, geruchlose Säulen, die bei 77° schmelzen, bei 146° bis 150° Salzsäuregas entwickeln, sich wenig in heissem Weingeist, leicht in Aether lösen. — Die nicht feste, salzsaure Verbindung ist dickflüssig, braun, riecht nach Bibergeil, entwickelt beim Destilliren Salzsäuregas und giebt ein farbloses Oel.

Aus einem aus Brasilien stammenden Copaivabalsam erhält man durch Destillation mit Wasser das Para-Copaivaöl (Soubeiran und Capitaine

l. c. Posselt, Ann. 69, 67). Es ist wasserhell, dickflüssig, besitzt das spec. Gew. 0,91, siedet bei 252⁰ und lenkt die Polarisationsebene nach links $[\alpha] = -28^0,5$ (für den gelben Strahl); es absorbirt Salzsäure und färbt sich braunroth, setzt aber keine Krystalle ab.

Hopfenöl (Payen und Chevallier, Journ. de Pharm. 8, 214 und 533. Wagner, Journ. f. prakt. Chem. 58, 351. Personne, Centralbl. 1854, 228). Hopfenzapfen (von Humulus Lupulus) werden mit Wasser destillirt. — Wasserhelles, gelbliches, dünnflüssiges Oel, das durchdringend und betäubend nach Hopfen riecht, scharf schmeckt, das spec. Gew. 0,91 besitzt, zwischen 125^0 bis 235^0 (140^0 bis über 300^0) siedet und die Polarisationsebene nach rechts ablenkt. Das Hopfenöl scheint aus einem Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{16}$, zu bestehen, der unter 175^0 siedet und einer sauerstoffhaltigen Verbindung, $C_{10}H_{18}O$, welche höheren Siedepunkt besitzt. — Es verdickt sich mit Kalium unter Gasentwickelung, giebt mit schmelzendem Kalihydrat einen Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{16}$, Kohlensäure und Valeriansäure, mit weingeistigem Kali ein nach Rosmarin riechendes Oel, Kohlensäure und anscheinend Caprylsäure und Pelargonsäure. Es verschluckt Salzsäure, ohne damit eine feste Verbindung zu bilden.

Flüchtiges Birkenöl (Sobrero, Ann. 44, 121). — Wird durch Destillation aus dem in Russland durch trockne Destillation der Birkenrinde dargestellten Theer gewonnen, siedet bei 156^0, besitzt das spec. Gew. 0,847, riecht ähnlich dem Terpentinöl, verharzt an der Luft und absorbirt Salzsäuregas, ohne damit eine feste Verbindung zu bilden.

Elemiöl (Stenhouse, Ann. 35, 304. Deville, Ann. 40, 328; 71, 352), bei der Destillation des Elemiharzes (von Icica Icicariba und heptaphylla), ist dünnflüssig und wasserhell, riecht wie das Harz, besitzt das spec. Gew. 0,85, siedet bei 166^0 (174^0), lenkt die Polarisationsebene nach links $[\alpha] = -90^0,3$ und löst sich wenig in schwachem Weingeist, leicht in Aetherweingeist. — Beim Einleiten von Salzsäuregas scheiden sich Krystalle, $C_{10}H_{16}, 2HCl$, ab, während ein Theil des Oels in eine flüssige Verbindung verwandelt wird.

Copalöl (Schibler, Ann. 113, 338). — Von dem bei trockner Destillation des Copals auftretenden Oel wird der zwischen 160^0 bis 165^0 siedende Theil durch fractionirte Destillation getrennt, Monate lang mit festem Kalihydrat unter häufigem Umschütteln stehen gelassen, von einem rothen Absatz abgegossen und über Aetzkalk und Chlorcalcium rectificirt. Das Oel ist dünnflüssig, farblos, riecht angenehm, siedet zwischen 160^0 bis 165^0, besitzt bei 10^0 das spec. Gew. 0,951, löst sich in Weingeist und Aether in jedem Verhältniss, wird von rauchender Salpetersäure mit Heftigkeit angegriffen und in eine rothbraune, zähe Masse verwandelt, die sich beim Kochen mit Salpetersäure löst, und zersetzt sich beim Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure unter Wärmeentwickelung und Bildung von schwefliger Säure.

Bernsteinöl (Anthon, Buchner's Repert. 54, 76. Elsner, Journ. f. prakt. Chem. 26, 97. Pelletier und Walter, Ann. 28, 304; 48, 345. Döpping, Ann. 54, 239. Marsson, Centralbl. 1850, 413). — Bei der trocknen Destillation des Bernsteins gehen flüchtige Oele über, welche nach dem Schütteln mit Kalilauge und verdünnter Schwefelsäure und Trocknen mit Kalihydrat ein zwischen 160^0 bis 170^0 siedendes Oel liefern; nach achttägigem Stehen über Aetzkalk ist der Siedepunkt des Oeles 170^0 bis 190^0 geworden. Wird das mit Kalihydrat behandelte Bernsteinöl vorsichtig mit mehreren Volumen concentrirter Schwefelsäure gemischt und das nach dem Stehen an der Oberfläche sich ansammelnde Oel mit Wasser gewaschen, mit Aetzkalk und Kalihydrat behandelt und rectificirt, so geht ein Oel bei 190^0 bis 200^0, ein anderes gelbes, dickflüssiges zwischen 200^0 und 220^0 über. Alle diese Oele besitzen die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$, weichen aber im Geruch und specifischen Gewicht (und Siedepunkt) von einander ab.

Das Bernsteinöl zersetzt sich bei jedesmaliger Destillation, absorbirt an der Luft keinen Sauerstoff, bildet mit Salzsäure keine feste Verbindung, verharzt in Berührung mit Salpetersäure und nimmt Moschusgeruch an, liefert bei vierzehn-

tägigem Kochen mit Salpetersäure ein Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure enthaltendes Destillat, während Wasser aus dem Rückstande ein weissgelbes Harz fällt.

Kautschin, $\text{C}_{10}H_{16}$ (Himly, Ann. 27, 41). — Aus dem durch trockne Destillation des Kautschuks gewonnenen Oel wird der zwischen 140° und 280° siedende Theil abgeschieden, mit Wasser, Kalilauge und verdünnter Schwefelsäure wiederholt geschüttelt und durch häufige Destillation das bei 171° Siedende abgeschieden. Die andere zur Reinigung vorgeschriebene Methode, das rohe Kautschin zuerst in die salzsaure Verbindung überzuführen und diese durch Destillation mit Aetzkalk zu zerlegen, liefert wahrscheinlich (wie beim Terpentinöl) ein modificirtes Product. — Das Kautschin ist wasserhell, dünnflüssig, riecht dem Apfelsinenöl ähnlich, aber weniger angenehm, besitzt das spec. Gew. 0,842 und siedet bei 171°,5. Es verharzt beim Stehen an der Luft, wird von concentrirter Salpetersäure und Chromsäure in ein gelbes Harz verwandelt, entwickelt mit Chlor, Brom und Jod die Wasserstoffverbindungen dieser Elemente und bildet dabei mit Chlor ein wasserhelles, stark riechendes, dickflüssiges Substitutionsproduct, das bei der Destillation zersetzt wird. — Mit Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff und Jodwasserstoff bildet das Kautschin flüssige Producte; die Chlorwasserstoffverbindung, $\text{C}_{10}H_{16}, HCl$, ist braun, riecht stark und unangenehm gewürzhaft, besitzt das spec. Gew. 0,95 und wird bei der Destillation zersetzt.

Verschiedene flüchtige Oele.

§. 535.

Kümmelöl (Völckel, Ann. 35, 308; 85, 246. Schweizer, Ann. 40, 329). — Der Samen von Carum carvi wird mit Wasser destillirt. — Das Oel ist farblos, riecht nach Kümmel, besitzt das spec. Gew. 0,938 und lässt sich durch fractionirte Destillation in Carvol, $\text{C}_{10}H_{14}\Theta$, und Carven, $\text{C}_{10}H_{16}$, zerlegen.

Carven. — Kümmelöl wird mit Kalihydrat gekocht und wenn der Geruch verschwunden ist mit Wasser destillirt und über Kalihydrat rectificirt. Oder man destillirt das Kümmelöl wiederholt über Phosphorglas, zuletzt über Kalihydrat. — Wasserhelles, dünnflüssiges Oel, schwach und angenehm riechend, von 0,861 spec. Gew. und bei 173° siedend. Es verharzt an der Luft; bildet mit Salzsäuregas eine Verbindung, $\text{C}_{10}H_{16}, 2HCl$, die aus warmem Weingeist in glänzenden Schuppen anschiesst, bei 50°,5 schmilzt, beim Erhitzen für sich zersetzt wird und beim Erhitzen mit Wasser in Salzsäure und ein Oel (Carven?) zerfällt. Das Carven wird beim Sättigen mit Chlor in ein gelbliches, halbflüssiges, nicht unangenehm riechendes Substitutionsproduct verwandelt.

Carvol, isomer mit Thymol und Cuminalkohol (Völckel. Schweizer. Varrentrapp, Handwörterbuch 4, 686). — Kümmelöl wird mit dem gleichen Volum alkoholischer Schwefelammoniumlösung vermischt, der sich bildende aus Schwefelwasserstoff-Carvol bestehende Krystallbrei abgepresst und mit weingeistigem Kali digerirt. Wasser scheidet das Carvol ab, welches über Chlorcalcium rectificirt wird. — Das Carvol ist ölförmig, besitzt das spec. Gew. 0,953, siedet über 250°, wird von Schwefelsäure und Salpetersäure verharzt und verbindet sich mit Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoff. — Schwefelwasserstoff-Carvol, $2\text{C}_{10}H_{14}\Theta, H_2\text{S}$, krystallisirt aus alkoholischer Lösung in langen, seideglänzenden Nadeln, die schmelzbar sind und sich bei vorsichtigem Erhitzen verflüchtigen lassen. — Leitet man durch die weingeistige Lösung anhaltend Schwefelwasserstoff, so scheidet sich ein dickes Oel: $2\text{C}_{10}H_{14}\text{S}, H_2\text{S}$, ab, das aus ätherischer Lösung durch Weingeist in weissen Flocken gefällt wird, die sich nach dem Trocknen pulvern lassen. — Chlorwasserstoff-Carvol, $\text{C}_{10}H_{14}\Theta, HCl$, ist eine ölige Verbindung, die beim Einleiten von Salzsäuregas in Carvol entsteht.

Bei Einwirkung des Kalihydrats, der glasigen Phosphorsäure und des Jods entsteht das Carvacrol, vielleicht nur eine andere Modification des Car-

vols; es findet sich auch unter den Producten der Einwirkung des Jods auf Campher. — Das mit Kalihydrat gekochte Kümmelöl wird mit Wasser destillirt, der Rückstand in Wasser gelöst, die Lösung mit Schwefelsäure vermischt und das sich abscheidende unreine Carvacrol rectificirt. — Es ist ein farbloses, dickflüssiges, unangenehm riechendes Oel, das bei 232⁰ siedet und dessen Dämpfe die Schleimhaut heftig reizen. Kalium entwickelt beim Erwärmen heftig Wasserstoff und es bleibt eine beim Erkalten harte Masse, aus der Wasser wieder Carvacrol und etwas Harz abscheidet.

Isomerisch mit dem Carvol ist das Myrrhenöl, welches durch Destillation des weingeistigen Myrrhenextractes erhalten wird; es ist dickflüssig, leichter als Wasser, riecht nach Myrrhe und reagirt sauer (Ruickholdt, Brandes' Archiv 41, 10).

Wurmsamenöl, $C_{12}H_{20}O$. — Von Trommsdorff 1819 entdeckt und namentlich von Völckel (Ann. 38, 110; 87, 312; 98, 358) und Hirzel (Zeitschrift f. Pharm. 1854 und 1855) untersucht. — Es wird durch Destillation des zerquetschten Wurmsamens (unaufgeschlossene Blüthenknöpfchen von Artemisia Vahliana Kostelezky, A. contra, A. Siberi) mit Wasser gewonnen und ist wasserhell, dünnflüssig, riecht nach dem Samen, besitzt das spec. Gew. 0,92 bis 0,94, siedet bei 175⁰. — Mit Salzsäure entsteht eine in farblosen, zarten Nadeln krystallisirende Verbindung, die campherähnlich riecht, beim Erwärmen schmilzt, bei der Destillation Salzsäure entwickelt und an der Luft und mit Wasser übergossen zerfliesst. — Bei der Destillation mit Phosphorsäureanhydrid geht ein wasserhelles, dünnflüssiges Oel über (Cinaeben, $C_{10}H_{16}$, Hirzel. Cynen, $C_{12}H_9$, Völckel), das eigenthümlich riecht, das spec. Gew. 0,825 bis 0,878 besitzt, bei 172⁰ bis 175⁰ siedet, beim Destilliren mit Salpetersäure Essigsäure, Propionsäure, ein fruchtähnlich riechendes Oel, nach Campher riechende krystallinische Flocken und Bittermandelöl liefert und ein Harz zurücklässt, das bei nochmaliger Behandlung mit Salpetersäure Toluylsäure und ein Oel (Anisaldehyd) bildet (Hirzel). — Beim Erhitzen der Lösung von Jod in Wurmsamenöl über 360⁰ bleibt ein Gemenge von Cinaephan ($C_{10}H_8$, lockeres, sammetschwarzes Pulver, unlöslich in Aether), Cinaephon ($C_{10}H_{12}$, braunes Pulver, löslich in Aether) und Cinaephen, das auch bei der Destillation mit Phosphorsäureanhydrid gewonnen wird (Cinaephen, $C_{10}H_{16}$, bei 315⁰ bis 325⁰ siedendes, dickflüssiges, im durchfallenden Lichte wasserhelles, im auffallenden Lichte indigblau erscheinendes Oel); das Destillat des jodhaltigen Wurmsamenöls soll aus Cymol, Cinaeben, Cinacrol ($C_{13}H_{18}O_2$, farbloses, dickflüssiges Oel von 1,05 bis 1,15 spec. Gew., das bei 250⁰ siedet, schwach rauchartig riecht und scharf und ätzend schmeckt. Es entsteht auch bei Destillation des Wurmsamenöls mit Phosphorsäureanhydrid und Kalihydrat) und Cinaebencampher ($2C_{10}H_{16}, HJ$, farbloses, oder blassgelbes, dickflüssiges, angenehm campherartig riechendes Oel) bestehen (Hirzel).

Sassafrasöl (Binder, Buchn. Repert. 11, 346. Saint-Evre, Ann. 52, 396. Zeller). — Es geht bei der Destillation des Wurzelholzes und der Wurzelholzrinde von Laurus sassafras mit Wasser über und ist gelb, riecht fenchelartig, beginnt bei 115⁰ zu sieden und der Siedepunkt steigt bis 228⁰, löst sich in 4 bis 5 Th. Weingeist und besitzt das spec. Gew. 1,09. — Beim Abkühlen mittelst einer Kältemischung scheidet sich daraus Sassafras-Campher, $C_{10}H_{10}O_2$, ab, der durch Abpressen, Schmelzen und wieder Krystallisirenlassen gereinigt wird. Er bildet weisse, harte Säulen, schmilzt unter 17⁰, erstarrt wieder bei 7,5⁰, besitzt bei + 6⁰ das spec. Gew. 1,245, löst sich wenig in gewöhnlichem, leicht in absolutem Weingeist, verändert sich rasch an der Luft und wird von Salpetersäure in ein braunes, zähes Harz verwandelt. — Ein Bromsubstitut, $C_{10}H_2Br_8O_2$, bildet sich bei langsamem Eintropfen von Brom in Sassafrasöl; es entsteht eine Krystallmasse, die zwischen Papier gepresst, mit kaltem Aether gewaschen und in kochendem Aether gelöst wird; die beim Verdunsten dieser Lösung anschiessenden weissen, nadelförmigen, zu Büscheln vereinigten Krystalle müssen zur vollständigen Reinigung noch im Verdrängungsapparat anhaltend mit Aether gewaschen werden; Chlor verwandelt sie im Sonnenlicht in eine harzige, wasserfreie Substanz.

Lorbeeröl (Bonastre, Journ. de Pharm. 10, 36; 11, 3. Brandes, dessen Archiv II, 22, 160). — Die zerstossenen Lorbeeren, Früchte von Laurus nobilis, werden mit Wasser destillirt. — Wasserhelles, blassgelbes Oel, nach Lorbeeren riechend, von 0,85 bis 0,91 spec. Gew., bei 31° flüssig, bei 12,5° halbfest, in der Kälte ganz fest; bei fractionirter Destillation besitzen die Destillate variirenden Sauerstoffgehalt (6,3 bis 10,1 Proc.).

Lorbeercampher, $C_{22}H_{30}O_3$ (Bonastre, Buchn. Repert. 17, 190. Delffs, Ann. 88, 354). — Geschälte und gepulverte Lorbeeren werden mehrere Mal mit Weingeist ausgekocht, aus dem Filtrat wird nach zwei Tagen das abgeschiedene Laurostearin entfernt und die Flüssigkeit an der Luft verdunstet; die sich abscheidenden Krystalle werden von Zeit zu Zeit herausgenommen, abgepresst und aus Weingeist umkrystallisirt. — Weisse, durchscheinende Säulen, ohne Geruch und Geschmack, beim Erhitzen schmelzend und sich verflüchtigend.

Neroliöl (Bonastre, Journ. de Pharm. 11, 529. Boullay, ibid. 14, 496. Plisson, Ann. 40, 93. Landerer, Buchn. Repert. 56, 84). — Es wird durch Destillation der frischen Orangenblüthen mit Wasser gewonnen und ist ein wasserhelles, lieblich riechendes Oel, von 0,85 bis 0,90 spec. Gew. Das frische Oel hält Nerolicampher ($C = 83,7$; $H = 15,1$; $O = 1,2$) gelöst, der sich beim Stehen oder Vermischen mit Weingeist von 0,85 spec. Gew. absetzt; er besteht aus weissen Nadeln, riecht wie das Oel, wird bei 50° weich, schmilzt bei 55° und verflüchtigt sich in höherer Temperatur, löst sich leicht in Aether, heissem Terpentinöl und heissem Weingeist, wenig in kaltem Weingeist und wird von Salzsäure und Kali nicht zersetzt.

Rosmarinöl (Saussure 1820, Ann. de Chim. et de Phys. 13, 278. Kane, Ann. 32, 284. Lallemand, Ann. 114, 197). — Die frischen Blüthen und Blätter von Rosmarinus officinalis werden destillirt. Wasserhelles, dem Kraut ähnlich riechendes Oel, besitzt das spec. Gew. 0,88 bis 0,93 und lässt sich durch fractionirte Destillation in einen bei 165° siedenden, die Polarisationsebene nach links drehenden Kohlenwasserstoff und einen bei 200° bis 210° siedenden Theil zerlegen. Der Kohlenwasserstoff geht mit Salzsäure eine flüssige Verbindung ein, aus der Salpetersäure eine dem künstlichen Campher gleichende Verbindung abscheidet. Der bei 200° bis 210° siedende Theil des Rosmarinöls setzt beim Erkalten Krystalle eines Camphers ab, der von dem gemeinen nur durch ein schwächeres (nur zwei Drittel betragendes) Rotationsvermögen nach rechts abweicht; die von diesem Campher getrennte Flüssigkeit liefert noch mehr desselben bei Behandlung mit verdünnter Salpetersäure.

Nach Vohl (Centralbl. 1853, 318) liefern das Rosmarinöl und Limettöl eine Säure, $C_{11}H_8O_6$, Limettsäure genannt, wenn man die Oele in kleinen Antheilen in eine Mischung von chromsaurem Kalium und Schwefelsäure giesst und dann mit Wasser verdünnt; die harzig abgeschiedene Limettsäure wird durch Lösen in kohlensaurem Kalium, Fällen mit Salpetersäure und Auflösen in Weingeist weiss und krystallinisch erhalten, ist ohne Geruch und Geschmack, schwer in Wasser, leicht in Weingeist löslich, verflüchtigt sich beim Erhitzen und giebt in ammoniakalischer Lösung mit salpetersaurem Silber einen pulverigen, am Lichte schwarz werdenden Niederschlag, $C_{11}H_6Ag_2O_6$.

Salveiöl (Ilisch 1811. Herberger, Buchn. Repert. 34, 131. Rochleder, Ann. 44, 4. Zeller). — Das frisch getrocknete Kraut von Salvia officinalis wird mit Wasser destillirt. — Grünlichgelbes, nach der Pflanze riechendes Oel von 0,86 bis 0,92 spec. Gew. Es ist ein Gemenge mehrerer Producte, besitzt keinen constanten Siedepunkt — 130° bis 160° — und ist sauerstoffhaltig. — Beim Aufbewahren in schlecht verschlossenen Gefässen setzt es Salveicampher ab, der eine gelblich weisse, bei 31° bis 37° schmelzende Masse ist, sich beim Erhitzen aufbläht und nur geringes Sublimat liefert und in 300 Th. kochendem Wasser löslich ist. — Beim Eintropfen des Salveiöls in rauchende Salpetersäure soll sich gemeiner Campher bilden. — Durch Kochen des Senföls mit Natronlauge will Hlasiwetz (Journ. f. prakt. Chem. 51, 373) Salveiöl dargestellt haben.

Rosenöl (Saussure 1820, Ann. de Chim. et de Phys. 13, 337. Blanchet, Ann. 7, 154. Göbel, Schweigg. Journ. 58, 473. Guibourt, Centralbl.

1849, 751). — Die Rosenblätter werden frisch, oder nachdem sie einige Tage mit Wasser gestanden haben, mit Wasser oder Kochsalzlösung destillirt; das auf dem Destillat schwimmende Oel wird abgehoben und das Wasser wieder mit Rosenblättern destillirt. — Es ist wasserhell, riecht durchdringend nach Rosen und nur mit Weingeist verdünnt angenehm, besitzt das spec. Gew. 0,81 bis 0,87, erstarrt über 0^{0} zu einer weissen blättrigen Masse, die bei 29^{0} (oder $37^{0},5$) wieder schmilzt; es reagirt sauer, löst sich wenig in Wasser und auch ziemlich schwer in kaltem Weingeist. — Das Rosenöl ist sauerstoffhaltig und ein Gemenge von flüssigem Oel und festem Rosencampher (Saussure. Blanchet. Herberger, Ann. 12, 258), der entweder durch Pressen des erstarrten Oels zwischen Papier, oder Mengen des Oels mit 3 Th. Weingeist von 0,875 spec. Gew., Auflösen der ausgeschiedenen Krystallmasse in Aether und Fällen aus dieser Lösung mit Weingeist gewonnen wird. — Er besteht aus wasserhellen, glänzenden Blättchen, die schwach nach Rosen riechen, in der Wärme (zwischen 15^{0} und 35^{0} liegen die Angaben) schmelzen, bei 280^{0} bis 300^{0} unzersetzt sieden, sich kaum in Wasser, schwer in Weingeist, leicht in Aether und den flüchtigen Oelen lösen und $2(C_n H_{2n})$ zusammengesetzt zu sein scheinen. — Das Rosenöl wird vorzüglich in Persien und Indien dargestellt.

Majoranöl (Kane, Ann. 32, 285). — Majorankraut (Origanum majorana) wird mit Wasser destillirt. — Grünes, durchdringend nach dem Kraute riechendes Oel von 0,86 bis 0,89 spec. Gew., das bei 163^{0} siedet, sauerstoffhaltig ist (von beigemengtem Majorancampher?) und beim Aufbewahren in schlecht verschlossenen Gefässen Majorancampher (Günther 1783. Mulder, Ann. 31, 69) absetzt. Dieser besteht aus weissen, harten Krystallen, riecht wie das Oel, schmilzt und verflüchtigt sich beim Erwärmen vollständig, löst sich in Weingeist, Aether und kochendem Wasser, bildet mit Salzsäuregas eine stark sauer reagirende Verbindung und ist $C = 60{,}0$, $H = 10{,}7$, $O = 29{,}3$ zusammengesetzt.

Spiraeaöl (Dumas. Löwig, Ann. 29, 306. Ettling, Ann. 29, 309; 35, 241). — Die Blüthen von Spiraea ulmaria werden mit Wasser destillirt; das Oel enthält salicylige Säure, einen krystallinischen Campher und ein indifferentes (wie es scheint sauerstoffhaltiges) Oel, das bei Destillation des rohen Oels mit Kalilauge übergeht. Es ist wasserhell, leichter als Wasser, riecht der salicyligen Säure ähnlich, erstarrt theilweise in der Kälte.

Olibanumöl (Stenhouse, Ann. 35, 306). — Gepulverter Weihrauch (Gummiharz von Boswelia floribunda Royle und serrata) wird mit Wasser destillirt. — Dem Terpentinöl ähnlich riechendes, wasserhelles Oel, von 0,86 spec. Gew. und bei 162^{0} siedend. Es ist sauerstoffhaltig.

Meisterwurzöl (Wackenroder, Brandes' Archiv 37, 341. Hirzel, Journ. f. prakt. Chem. 46, 292). — Die Wurzel von Imperatoria obstruthium wird mit Wasser destillirt. — Wasserhelles, dünnflüssiges, gewürzhaft riechendes Oel, das zwischen 170^{0} und 220^{0} siedet, sauerstoffhaltig ist und mit Phosphorsäureanhydrid destillirt ein nach Rosmarin riechendes Oel, $C_{10}H_{16}$, liefert.

Muscatnussöl (Bley, Buchn. Repert. 48, 94. Mulder, Ann. 31, 71). — Muscatnüsse (Samen von Myristica aromatica) werden zerstossen und mit Wasser destillirt. — Wasserhelles, dünnflüssiges, nach Muscatnüssen riechendes Oel von 0,92 bis 0,94 spec. Gew. Es setzt sich aus ihm der Muscatcampher (Myristicin) $C_{10}H_{20}O_3$ (?) ab, der aus kochendem Wasser in langen, sehr dünnen Tafeln anschiesst, wie das Oel riecht, über 100^{0} schmilzt und in noch höherer Temperatur sublimirt, sich leicht in Weingeist und Aether und in 19 Th. kochendem Wasser löst, Salzsäuregas absorbirt und dabei zu einer durchsichtigen Masse zerfliesst.

Basilicumcampher, $C_{10}H_{22}O_3$ (Bonastre, Journ. de Pharm. 17, 647. Dumas und Peligot, Ann. 14, 75). — Das bei der Destillation des Basilicumkrauts (Ocymum basilicum) mit Wasser übergehende Oel verwandelt sich beim Aufbewahren fast vollständig in diesen Campher, der aus Wasser oder Weingeist in Tetraedern oder vierseitigen Säulen krystallisirt, sich leicht in heis-

sem, wenig in kaltem Wasser, vollständig in heissem Weingeist und kaum in 6 Th. Aether löst; er ist isomerisch oder identisch mit Terpin.

Campher aus Iris florentina, $C_8H_{16}O_2$ (Vogel, Journ. de Pharm. 1, 483. Dumas, Ann. 15, 158). — Schwimmt auf dem mit der Iriswurzel destillirten Wasser und besteht aus perlglänzenden Schuppen, die mit Weingeist eine nach Veilchen riechende Lösung geben.

Oel von Martricaria Parthenium (Dessaignes und Chautard, Ann. 68, 342). — Es wird aus der blühenden Pflanze bei Destillation mit Wasser erhalten, siedet zwischen 165⁰ bis 220⁰ und scheint ein Gemenge eines Kohlenwasserstoffs mit Campher und einem noch sauerstoffhaltigeren Oele; der beim Stehen sich abscheidende Campher ist der linksdrehende (Matricaria-) Campher (§. 515).

Porschöl und Porschcampher (Grassmann, Buchn. Repert. 38, 53. Buchner, Centralbl. 1856, 400. Willigk, Ann. 84, 365). — Das blühende Kraut und die Blätter von Ledum palustre werden mit Wasser destillirt, wobei der Campher in einem Kohlenwasserstoff ($C_{10}H_{16}$?) gelöst übergeht. — Der bald herauskrystallisirende Campher wird abgepresst und aus Aether umkrystallisirt. Er bildet farblose, feine Säulen, riecht schwach nach dem Kraut, schmilzt in gelinder Wärme, sublimirt in höherer Temperatur, löst sich leicht in Weingeist und Aether, kaum in Wasser.

Fermentöle. — Bei der Gährung vieler Pflanzen treten eigenthümliche, von den ursprünglich in den Pflanzen vorkommenden verschiedene, flüchtige Oele auf, die man Fermentöle genannt hat. Sie gehen bei der Destillation der gegohrenen Masse mit Wasser über und werden von der Oberfläche des wässrigen Destillats abgehoben, oder auch durch Schütteln des Destillats mit Aether und Verdunsten der abgehobenen ätherischen Lösung gewonnen; sie besitzen einen eigenthümlichen Geruch, sind leicht löslich in Weingeist und Aether und meistens auch löslicher in Wasser als die gewöhnlichen flüchtigen Oele. Die Eigenschaften sind noch sehr wenig bekannt, die Zusammensetzung ist noch bei keinem einzigen ermittelt. Dargestellt sind sie von Buchner (aus Erythraea Centaurium), Bley (Brandes' Archiv, aus Chaerophyllum sylvestre, Chelidonium majus, Echium vulgare, Erica vulgaris, Tussilago farfara, Marrubium vulgare, Achillea Millefolium, Plantagoarten, Quercus robur, Salix pentandra, Salvia pratensis, Trifolium fibrinum, Urtica urens, Vitis unifera) und Landerer (aus Conium maculatum).

Alphabetisches Verzeichniss nicht genauer untersuchter flüchtiger Oele (vergl. Gmelin's Handbuch Band 7).

Flüchtiges Oel oder Campher aus

1) den Blüthen von Acacia alba (Acacienöl);
2) Alyxia Reinwardtii (Alyxiencampher);
3) Teucrium Marum (Amberkrautcampher);
4) der Wurzel von Angelica sativa (Angelicaöl);
5) der Rinde von Galipea officinalis (Augusturaöl);
6) dem Harz von Hymenaea Courbaril (Animeöl);
7) der Wurzel von Asarum europaeum (Asarumöl);
8) der Wurzel von Artemisia vulgaris (Beifussöl);
9) dem Kraut von Mercurialis annua (Bingelkrautöl);
10) den Blättern von Betula alba (Birkenblätteröl);
11) dem Harze von Xanthorrhoea hastilis (Oel aus Xanthorrhoea hastilis);
12) den Blüthen von Buphthalmum maritimum (Campher aus Buphthalmum maritimum);
13) den Samen von Elettaria Cardamomum (Cardamomenöl);
14) der Rinde von Croton Elateria (Cascarillöl);
15) der Rinde von Cinnamomum Culilawan (Culilawanöl);
16) der Wurzel von Curcuma longa (Curcumaöl);
17) den Wurzeln der Georgina (Dahliaöl);

18) dem blühenden Kraut von Origanum vulgare (Dostenöl);
19) dem blühenden Kraut von Achillea nobilis (Edelschafgarbenöl);
20) den Früchten von Quercus robur und pedunculata (Eichelnöl);
21) dem Kraut von Cannabis sativa (Hanföl);
22) den Blüthen von Sambucus nigra (Fliederblüthenöl);
23) den Blättern von Myrica Gale (Gagelöl);
24) der Wurzel von Alpinia Galanga (Galgantöl);
25) dem Balsam von Hedwigia balsamifera oder Burrera balsamifera (Hedwigiaöl);
26) den Himbeeren (Himbeerencampher);
27) dem Kraut von Hyssopus officinalis (Hyssopöl);
28) den Blüthen von Philadelphus coronarius (unächtes Jasminöl und Jasmincampher);
29) den Wurzelknollen von Zingiber officinale (Ingweröl);
30) den Blüthen von Narcissus Jonquilla (Jonquillenöl und Jonquillencampher);
31) der Wurzel von Acorus Calmus (Kalmusöl);
32) den Samen von Tropaeolum majus (Kapuzinerkressenöl);
33) dem Balsam von Lançon;
34) den Blüthen von Tilia europaea (Lindenblüthenöl);
35) den Blüthen von Convallaria Majalis (Maiblumencampher);
36) der Rinde von Cinnamomum Kiamis (Massopöl und Massopcampher);
37) den Blättern von Piper asperifolium (Maticöl);
38) dem Balsam von Balsamodendron gileadense (Meccabalsamöl);
39) der Zwiebel von Scillus maritimus (Meerzwiebelöl);
40) dem blühenden Kraut von Melissa officinalis (Melissenöl);
41) dem Kraut von Mentha viridis (Oel der grünen Minze);
42) den Wurzeln von Daucus Carota (Mohrrübenöl);
43) dem Arillus der Muscatnüsse, Myristica aromatica (Muscatblüthöl);
44) den Blättern, Blüthen und frischen Früchten von Myrtus communis (Myrthenöl);
45) der Wurzel von Geum urbanum (Nelkenwurzöl);
46) dem Andropogon Ivarancusa (Ostindisches Grasöl);
47) den Knospen von Populus nigra (Pappelknospenöl);
48) den Blüthen und Blättern von Pelargonium odoratissimum, P. roseum und P. capitatum (Pelargonöl);
49) der Wurzel von Pimpinella saxifraga und nigra (Pimpinellöl);
50) dem Kraut von Thymus Serpyllum (Quendelöl);
51) dem Kraut und den Blüthen von Tanacetum vulgare (Rainfarrenöl);
52) den Blüthen von Reseda odorata (Resedaöl);
53) dem Holz der Wurzel und des Stammes von Convolvulus scoparius (Rosenholzöl);
54) den Blüthennarben von Crocus sativus (Safranöl);
55) der ganzen Pflanze Achillea millefolium (Schafgarbenöl);
56) der Wurzel von Aristolochia Serpentaria (Schlangenwurzelöl);
57) dem Samen von Nigella sativa (Schwarzkümmelöl);
58) dem Samen und Kraut von Apium graveolens (Sellerieöl);
59) den Blüthen von Syringa vulgaris (Syringaöl);
60) den trocknen Blättern der Theaarten (Theeöl);
61) dem Kraut von Chenopodium ambrosioides (mexicanisches Traubenkrautöl);
62) der Wurzel eines in Indien wachsenden Grases (Vitiveriaöl);
63) der Parmelia parietina (Wandflechtenöl);
64) dem Samen von Phellandrium aquaticum (Wasserfenchelöl);
65) dem Kraut von Lycopus europaeus (Wolfsfussöl);
66) den Blüthen und der Wurzel von Arnica montana (Wolverleiöl);
67) den Knollen von Curcuma Zerubet (Zitterwurzelöl).

Harze.

§. 536. Durch Sauerstoffaufnahme verwandeln sich viele flüchtige Oele in mehr oder weniger feste Verbindungen und scheinen eine ähn-

liche Umwandlung schon in den Pflanzen erleiden zu können; diese Producte nennt man Harze oder wenn sie noch gemengt mit den flüchtigen Oelen sind Balsame; ist ihnen noch Gummi oder Pflanzenschleim beigemengt, so heissen sie Gummiharze und hinsichtlich ihrer Consistenz hat man sie in Hartharze und Weichharze getheilt. — Vom beigemengten flüchtigen Oele können die Harze durch Destillation mit Wasser, vom Gummi und Pflanzenschleim durch Auflösen in Weingeist getrennt werden.

Die Harze sind in der Regel durchsichtig oder durchscheinend und amorph, können zuweilen krystallisirt erhalten werden, sind immer unlöslich in Wasser, dagegen löslich in Weingeist und meistens auch in Aether, den flüchtigen und fetten Oelen; sie sind Nichtleiter der Elektricität und werden beim Reiben negativ elektrisch; sie erweichen in siedendem Wasser, schmelzen beim Erhitzen und zersetzen sich in höherer Temperatur. Einige liefern dabei Umbelliferon (§. 355). — Die Harze sind Gemenge, welche sich durch Behandeln mit verschiedenen Lösungsmitteln nur unvollkommen zerlegen lassen.

Viele Harze zeigen in weingeistiger Lösung keine Reaction auf Lackmus, andere dagegen reagiren deutlich sauer, lösen sich in den Alkalien und besitzen überhaupt die Eigenschaften schwacher Säuren. Die Verbindungen mit den Alkalimetallen werden Harzseifen genannt, ihre Lösungen schäumen wie Seifenwasser, Kochsalz scheidet jedoch Nichts aus ihnen ab und beim Abdampfen nehmen sie keine leimartige Beschaffenheit an.

Die Auflösungen vieler Harze in Alkohol, Terpentinöl oder trocknenden fetten Oelen machen die Firnisse aus.

Eine grosse Anzahl Harze ist von Johnston (Ann. 44, 328) analysirt und untersucht.

§. 537. Terpentin. Aus den Einschnitten, welche in die Rinde mehrerer Nadelhölzer gemacht werden, fliesst der Terpentin als honigdicker Saft. Man unterscheidet im Handel mehrere Arten: Gemeiner Terpentin, von Pinus sylvestris und P. abies, ist zähe, undurchsichtig und besitzt keinen starken Geruch; venetianischer Terpentin, von Pinus larix, ist klar, durchsichtig, fast farblos; Strassburger Terpentin, von Abies pectinata, ist blassgelb, durchsichtig, ziemlich dünnflüssig und riecht angenehm; französischer Terpentin, Terpentin von Bordeaux, von Pinus maritima; cyprischer Terpentin, von Pistacia terebintus, ist trübe, fast undurchsichtig, sehr dick und riecht nach Fenchel. — Der Terpentin liefert bei der Destillation Terpentinöl und es bleibt ein fester Rückstand, Colophonium genannt; an der Luft erhärtet der freiwillig ausgeflossene Terpentin und kommt dann im Handel unter dem Namen weisses Harz vor. — In dem festen Theile des Terpentins, Colophonium, sind mehrere isomerische Säuren enthalten, die durch Oxydation unter Wasserabscheidung aus dem Terpentinöl entstanden zu sein scheinen:

$$2\,C_{10}H_{16} + 3\,O = C_{20}H_{30}O_2 + H_2O.$$

Terpentinöl. Pimarsäure. Sylvinsäure. Pininsäure.

Von Unverdorben (Pogg. Ann. 8, 40 und 407; 11, 28 und 230 und 293; 14, 216), Laurent (Ann. 34, 272) und Siewert (Jahresber. 1859, 508) sind diese Säuren vorzüglich untersucht.

Pimarsäure (Laurent. Siewert l. c.). — Der aus den Einschnitten in Pinus maritima ausfliessende Terpentin, der an der Luft zu weissen Massen erhärtet und dann den Namen Galipot führt, liefert diese Säure. — Die vom flüssigen Terpentin befreiten Stücke werden gröblich zerkleinert mit einem Gemenge von 6 Th. Alkohol und 1 Th. Aether übergossen, worauf man mit einem Stabe umrührt und schnell abgiesst; der Rückstand wird noch zweimal auf gleiche Weise behandelt, darauf in kochendem Alkohol gelöst und die Lösung mehrere Tage stehen gelassen; die am Boden nach zwei bis drei Tagen sich absetzende Kruste wird mit kaltem Alkohol gewaschen und nochmals in kochendem Alkohol gelöst, aus welchem dann reine Pimarsäure krystallisirt. — Aus dem Colophonium desselben Terpentins erhält man sie durch Behandlung mit kaltem Alkohol nach dem Pulvern, und Umkrystallisiren des Ungelösten aus heissem Alkohol. — Die Pimarsäure besteht aus weissen, krystallinischen Krusten, löst sich in 13 Th. kaltem und 2 Th. kochendem Alkohol und die Lösung dreht die Polarisationsebene nach links, aber schwächer als die Sylvinsäure, löst sich auch leicht in Aether, nicht in Wasser. In einem Glasröhrchen erhitzt schmilzt sie bei 155° und nach dem Erstarren wieder bei derselben Temperatur, wenn sie nicht über den Schmelzpunkt erhitzt wurde; in grösseren Mengen sickert sie bei 120° zusammen, ist bei 158° eine klare Flüssigkeit, beginnt bei 170° (unverändert nach Siewert) zu sublimiren und scheint bei 182° zu sieden; die geschmolzene Pimarsäure erstarrt erst allmälig beim Abkühlen. Wird die geschmolzen gewesene Säure zerrieben und mit dem gleichen Gewicht kalten Alkohols übergossen, so löst sie sich rasch auf, scheidet aber nach einigen Minuten Krystalle ab, auch wenn noch das drei- bis vierfache Gewicht Alkohol hinzugefügt wird. — Bei der Destillation im Vacuum verwandelt sich die Pimarsäure in Sylvinsäure nach Laurent. Ihr spec. Gew. bei 18° ist 1,1047. — Mit den Alkalien bildet die Pimarsäure in Alkohol lösliche Salze, deren alkoholische Lösungen in den alkoholischen Lösungen von Chlorcalcium und Chlormagnesium erst nach Zusatz von Ammoniak Niederschläge hervorbringen und beim Vermischen mit den kochenden alkoholischen Lösungen von essigsaurem Kupfer, Blei und Silber nach einiger Zeit nicht krystallinische Salze abscheiden. Das Bleisalz, $C_{20}H_{29}PbO_2$, ist weiss und schmilzt beim Erwärmen wie ein Harz.

Pininsäure (Unverdorben l. c.). — Colophonium wird mit kaltem Weingeist ausgezogen, der Auszug mit einer weingeistigen Lösung von essigsaurem Kupfer vermischt und aus dem Niederschlage mit einer Säure die Pininsäure abgeschieden. — Sie ist amorph, gleicht dem Colophonium, ist unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist, Aether, den flüchtigen und fetten Oelen, schmilzt beim Erhitzen und zersetzt sich in höherer Temperatur. — Das Kalium- und Natriumsalz der Pininsäure sind amorph und in Wasser und Alkohol löslich; die meisten Metallsalze fällen die Lösung des Kaliumsalzes amorph, die Niederschläge sind meistens löslich in Aether, unlöslich

in Weingeist und können deshalb durch Fällen der ätherischen Lösung mit Weingeist rein erhalten werden. Bleizucker bringt in der alkoholischen Lösung der Pininsäure einen weissen Niederschlag, $C_{20}H_{29}PbO_2$, hervor, der nicht in Weingeist, wenig in Aether löslich ist.

Sylvinsäure (Unverdorben. Laurent. Siewert l. c.). — Mit 63procentigem Alkohol ausgezogenes Colophonium wird in möglichst wenig 91procentigem Alkohol in der Siedhitze gelöst und die Lösung durch Verdunsten und Abkühlen möglichst schnell zur Krystallisation gebracht. — Nach Laurent soll die Pimarsäure bei Destillation geringerer Mengen im Vacuum in Sylvinsäure übergehen, nach Siewert destillirt dagegen die Pimarsäure unverändert. — Grosse, büschelförmig vereinigte rhombische Säulen, die Glasglanz besitzen, sehr spröde sind, sich in 10 Th. kaltem und $^4/_5$ Th. kochendem Alkohol lösen und deren Lösung die Polarisationsebene nach links dreht; auch in Aether, Terpentinöl und concentrirter Essigsäure ist sie löslich. In einem Glasröhrchen erhitzt schmilzt die Sylvinsäure bei 162^0 und wenn nicht über den Schmelzpunkt erhitzt wurde, schmilzt die erstarrte Säure wieder bei derselben Temperatur; in einer Retorte erhitzt beginnt sie bei 150^0 zu schmelzen, bildet bei 168^0 eine klare, bewegliche Flüssigkeit, die bei 120^0 dickflüssig, bei 110^0 zähe wird und amorph erstarrt, dann wieder erhitzt schon bei 135^0 anfängt flüssig zu werden und bei 155^0 leicht beweglich ist; bei 170^0 liefert sie ein Sublimat und bei 238^0 bis 240^0 siedet sie unter theilweiser Zersetzung. Nach dem Schmelzen löst sich die Sylvinsäure in dem gleichen Gewicht Alkohol, krystallisirt aber nach einigen Secunden wieder heraus. Das spec. Gewicht der Sylvinsäure ist bei 18^0 = 1,1011. — Die alkoholische Lösung absorbirt an der Luft Sauerstoff und beim Verdunsten bleibt eine amorphe, klebrige, schon bei 100^0 schmelzende Masse (Oxysylvinsäure. Rose, Ann. 40, 312).

Sylvinsaures Kalium, $C_{20}H_{29}KO_2$, wird durch Kochen einer Lösung von 1 Th. Sylvinsäure in 6 Th. absolutem Alkohol mit kohlensaurem Kalium in feinen weissen Nadeln erhalten. Wird eine heisse alkoholische Kalilösung mit Sylvinsäure bis zum Aufhören der alkalischen Reaction versetzt, so erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei von $C_{20}H_{29}KO_2, 3C_{20}H_{30}O_2$; kochendes Wasser zerlegt dieses saure Salz in Sylvinsäure und das neutrale Salz. — Das Calciumsalz wird durch Fällung des Kaliumsalzes mit Chlorcalcium erhalten und besteht aus krystallinischen Körnern. — Das Bleisalz, $C_{20}H_{29}PbO_2$, scheidet sich allmälig in langen, feinen Nadeln ab, wenn verdünnte alkoholische Lösungen von Sylvinsäure und Bleizucker vermischt werden. — Das Silbersalz, $C_{20}H_{29}AgO_2$, fällt auf Zusatz von Ammoniak zu einem Gemisch weingeistiger Lösungen von Sylvinsäure und salpetersaurem Silber; es ist weiss, nicht krystallinisch und löslich in Ammoniak und Weingeist.

Kocht man die vorhin beschriebenen Säuren oder Colophonium mit Salpetersäure, so entstehen Terebinsäure und ein an der Oberfläche sich abscheidendes gelbes, harziges Product, das nach dem Auskochen mit Wasser die Azomarsäure (Laurent l. c.) darstellt. Sie ist amorph, leicht löslich in Alkohol und Aether, enthält Stickstoff, reagirt sauer und bildet mit den Metallen Salze.

Bei trockner Destillation des Colophoniums entweichen gasförmige und flüssige Kohlenwasserstoffe, Naphtalin, Metanaphtalin und andere Producte; das bei erster Einwirkung der Hitze entstehende leichtflüssige Liquidum wird Harzessenz, das bei höherer Temperatur sich bil-

dende, dickflüssige Harzöl genannt; ein 24 Stunden mit kaustischem Kalk im Wasserbade erwärmtes Harzöl zeigte die Zusammensetzung $Ȼ_{20}H_{28}\Theta$ (Schiel). Wird das flüssige Destillat der fractionirten Destillation unterworfen, so können daraus Toluol (§. 419), Cumol oder ein isomerisches Product, Retinyl genannt (§. 421), und Retinol, $Ȼ_{32}H_{32}$ (?), abgeschieden werden. — Das Retinol ist ein geruchloses Oel von 0,9 spec. Gew., siedet etwa bei 238°, besitzt die Dampfdichte 7,11, wird von Alkalien nicht angegriffen, von heisser Salpetersäure in ein öliges Liquidum und von Chlor in der Wärme unter Salzsäureentwickelung in ein dickes Product verwandelt (Pelletier und Walter, Ann. 28, 297). Nach Deville (Ann. 37, 163) treten bei rasch ausgeführter trockner Destillation des Colophoniums Colophen und Tereben (§. 526), letzteres auch nach Schiel (Ann. 115, 98), auf.

Nach Frémy (Ann. 15, 284) ist unter den Producten der Destillation des Colophoniums (1 Th.) mit gelöschtem Kalk (8 Th.) eine bei 78° siedende, farblose, dünnflüssige, in Alkohol lösliche, in Wasser unlösliche, brennend schmeckende Flüssigkeit, $Ȼ_{11}H_{18}\Theta$ (?), zusammengesetzt; er nannte sie Resinon.

Nach Schiel (Ann. 115, 97) kommt ein Product von gleicher Zusammensetzung in der Harzessenz vor; er nannte es Colophon und beschreibt es als ein farbloses, leicht bewegliches, das Licht stark brechendes Liquidum von 0,84 spec. Gew. bei 14° und bei 97° siedend. Mit concentrirter Schwefelsäure mischt es sich unter Erwärmen zu einer braunen Flüssigkeit, aus der Wasser ein nach Thymian riechendes Oel abscheidet, Salzsäure bewirkt eine ähnliche Umwandlung, Salpetersäure bildet ein braunes harziges Product, Kalium gesteht damit unter Gasentwickelung zu einer braunen, später gelb werdenden Masse.

§. 538. Copaivabalsam. Er fliesst aus Einschnitten, die man in mehrere zur Gattung Copaifera gehörende, in Amerika wachsende Bäume macht. Aus Brasilien wird ein sehr flüssiger, gelber Copaivabalsam eingeführt, der unangenehm riecht, scharf und bitter schmeckt; der aus Cayenne kommende ist dickflüssiger und riecht angenehmer; eine dritte von Columbien stammende Sorte scheidet beim Aufbewahren eine krystallinische Substanz ab.

Der Copaivabalsam besteht aus einem flüchtigen Oel, welches durch Destillation mit Wasser entfernt werden kann, und einer krystallisirten und einer amorphen Substanz, welche saure Eigenschaften besitzen. — Das krystallisirte Harz, die Copaivasäure, $Ȼ_{20}H_{30}\Theta_2$, ist von Schweitzer (Pogg. Ann. 17, 487; 21, 172), Rose (Ann. 13, 177), Hess (Ann. 29, 140) untersucht. — Das vom flüchtigen Oele befreite Harz wird in wässrigem Ammoniak gelöst, die nach einiger Zeit abgeschiedene Krystallisation mit Aether gewaschen und aus Weingeist umkrystallisirt. — Die Copaivasäure schiesst in farblosen, rhombischen Krystallen an, löst sich leicht in Aether, heissem Weingeist, den flüchtigen und fetten Oelen, reagirt sauer und bildet mit den Metallen Salze. — Die weingeistige Lösung wird nicht von den weingeistigen Lösungen der Alkalien gefällt; weingeistige Chlorcalciumlösung bringt nach Zusatz von Wasser und Ammoniak einen

Niederschlag, $C_{20}H_{29}Ca\Theta_2$, weingeistige Bleizuckerlösung einen weissen, schmelzbaren Niederschlag, $C_{20}H_{29}Pb\Theta_2$, und weingeistige Silberlösung nach Zusatz von wenig Ammoniak einen krystallinischen, im überschüssigen Ammoniak löslichen Niederschlag, $C_{20}H_{29}Ag\Theta_2$, hervor.

Rose veröffentlichte später (Ann. 40, 310) Analysen der Copaivasäure, welche zur Formel $C_{22}H_{34}\Theta_2$ führen.

Fehling (Ann. 40, 110) untersuchte den krystallinischen Absatz, der sich in Parabalsam gebildet hatte und der nach dem Abpressen zwischen Papier sich aus der alkoholischen Lösung bei freiwilligem Verdunsten in schönen rhombischen Säulen absetzte; in Aether waren sie noch leichter löslich als in Alkohol, die Zusammensetzung entsprach der Formel $C_{20}H_{28}\Theta_3$. Gegen Alkalien und Metallsalze zeigten sie dasselbe Verhalten wie die Copaivasäure: Die Bleiverbindung war $C_{20}H_{27}Pb\Theta_3$, die Silberverbindung $C_{20}H_{27}Ag\Theta_3$ zusammengesetzt. — Beim Abdampfen der Lösung des unreinen Harzes in Aetherweingeist unter fortwährendem Umrühren schied sich ein weisses, amorphes Pulver, $C_{20}H_{28}\Theta_3 + H_2\Theta$, ab.

Noch eine andere Sorte von aus Brasilien stammendem Copaivabalsam wurde von Posselt (Ann. 69, 67) beschrieben. Sie enthält 82 Proc. flüchtiges Oel (Para-Copaivaöl) und 18 Proc. nicht sauren und nicht krystallisirbaren Harzes, welches durch Alkohol in zwei verschiedene Harze zerlegt werden kann: 1) Das in Alkohol lösliche Harz ist hellgelb, leicht zerreiblich, erweicht in gelinder Wärme und zersetzt sich in etwas höherer Temperatur; in Aether und Steinöl ist es leicht, in Alkalien nicht auflöslich (Zusammensetzung: $C = 60{,}0$, $H = 8{,}3$, $\Theta = 31{,}7$). 2) Das in Alkohol unlösliche Harz gleicht im Aussehen dem vorigen, löst sich leicht in Aether und Steinöl, nicht in Alkalien und ist schwierig schmelzbar (Zusammensetzung: $C = 82{,}0$, $H = 10{,}5$, $\Theta = 7{,}5$).

§. 539. Copal. — Er stammt von verschiedenen Bäumen der Gattung Hymenaea und wird vorzüglich aus Ostindien, China, Manilla, Madagascar und Brasilien eingeführt. Er besteht aus hellgelben, durchscheinenden, sehr harten Stücken, ist ohne Geruch und Geschmack und besitzt muschligen Bruch und das spec. Gew. 1,045 bis 1,139. Beim Erhitzen wird er weich, schmilzt darauf und liefert in Retorten erhitzt ein dunkel gefärbtes Oel, welches aus einem Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{16}$, einigen sauerstoffhaltigen Oelen, einer Säure und theerartigen Producten besteht, während (bei nicht zu starkem Erhitzen) ein Rückstand bleibt, der nach dem Erkalten zu einem dunkelbraunen spröden Harze erstarrt und in Leinöl gelöst den Copalfirniss bildet. — In absolutem Alkohol ist der Copal wenig löslich, er wird aber leichter löslich, wenn man ihn gepulvert an der Luft liegen lässt, wobei Sauerstoffaufnahme stattfindet; in Aether bläht er sich erst auf und löst sich dann; die aufgeblähte Masse ist auch in Alkohol leicht löslich; Terpentinöl und andere flüchtige Oele lösen ihn ebenfalls. Die Auflösung in Weingeist oder Terpentinöl kann durch Erhitzen mit diesen Flüssigkeiten über den Siedepunkt (in hermetisch verschlosenen Gefässen) sehr befördert werden. Beim Kochen mit Ammoniak oder Kalilauge bilden sich Verbindungen des Copals mit den Alkalien, die in dem überschüssigen Alkali unlöslich, in reinem Wasser löslich sind. Nach Filhol (Ann. 44, 323) ist die Zusammensetzung des Copals im Mittel $C = 80{,}2$, $H = 10{,}0$, $\Theta = 9{,}8$; sehr nahe liegende Zahlen fand Schibler (Ann. 113, 339). Nach Filhol besteht der Copal aus verschiedenen Harzen, die sich durch ihren Schmelzpunkt, Verhalten gegen Lösungsmittel und Löslichkeit der Salze unterscheiden.

Ein weisser Copal (auch Courbarilharz genannt) kommt aus Brasilien. Er ist wasserhell, glasartig, riecht schwach und angenehm, wird beim Erwärmen weich und lässt sich in dünne Fäden ziehen, löst sich vollständig in kaltem Terpentinöl, kaum in absolutem Alkohol und besitzt (nach Filhol) die Zusammensetzung $Є = 85,3$, $H = 11,5$, $Θ = 3,2$.

Das bei trockner Destillation des Copals auftretende Oel (Schibler l. c.) liefert bei fractionirter Destillation unter 260° ein Product, das durch wiederholte Destillationen und Schütteln mit festem Aetzkali in ein bei 160° bis 165° siedendes Oel, $Є_{10}H_{16}$, und ein höher siedendes, sauerstoffhaltiges Oel zerlegt werden kann. Letzteres ist noch nicht rein dargestellt; der zwischen 215° bis 260° siedende Antheil hatte die Zusammensetzung $Є = 74,2$, $H = 10,2$, $Θ = 15,6$, lässt bei jedesmaliger Destillation einen geringen Rückstand, ist dickflüssig, von 0,965 spec. Gew. bei 10° und löst sich leicht in Weingeist und Aether. Durch Schütteln mit Wasser wird dem rohen Copalöl eine Säure entzogen, die zu krystallisiren scheint.

Dammarharz (Thomson, Ann. 47, 351). — Es schwitzt aus einem auf Neu-Seeland wachsenden Baum, Dammara australis, und besteht aus grossen, weissen oder bernsteingelben Stücken, die glänzenden Bruch besitzen und beim Erhitzen terpentinartig riechen. Kochender Alkohol zerlegt es in sich lösende Dammarsäure und ungelöst bleibendes neutrales Harz, Dammaran.

Die Dammarsäure ($Є_{20}H_{30}Θ_4$?) scheidet sich bei freiwilligem Verdunsten der alkoholischen Lösung in krystallinischen Körnern ab und giebt in weingeistiger Lösung mit einer ebenfalls weingeistigen Lösung von salpetersaurem Silber nach Zusatz von Ammoniak einen Niederschlag, der 14,6 Proc. Silber enthält.

Das Dammaran ($Є_{20}H_{30}Θ_3$?) ist unlöslich in verdünntem Weingeist, löslich in absolutem Weingeist und Terpentinöl; beim Erhitzen an der Luft absorbirt es Sauerstoff.

Das Dammarharz liefert bei der Destillation für sich oder mit Kalk flüchtige Oele, die leichter als Wasser sind (Dammarol und Dammaron).

Ein anderes aus Ostindien von Pinus Dammara herrührendes Dammarharz hat Schrötter (Pogg. Ann. 59, 70) beschrieben.

Arbol-a-brea-Harz (Maujean, Journ. de Pharm. 9, 45. Bonastre, ibid. 10, 199. Dumas, Journ. de Chim. méd. 1835, 309. Baup, Ann. 80, 312). — Es stammt von einem auf den Philippinen wachsenden Baum, wahrscheinlich Canarium album, ist weich, riecht stark und angenehm, löst sich nur zum Theil in kaltem Alkohol leicht, während das Uebrige von kochendem Alkohol gelöst wird und sich daraus in Krystallen absetzt. Das Harz soll (nach Baup) vier verschiedene krystallisirbare Substanzen enthalten.

1. Amyrin (identisch mit krystallisirtem Elemiharz?). — Schwer löslich in kaltem Weingeist, leicht löslich in Aether und kochendem absolutem Alkohol; es krystallisirt in feinen, seideglänzenden Nadeln und schmilzt bei 174°.

2. Breïn. — Bei langsamer Ausscheidung aus einer weingeistigen Lösung krystallisirt es in durchscheinenden Prismen, bei rascher in nadelförmigen Krystallen, ist leicht löslich in Aether, wenig in gewöhnlichem, mehr in absolutem Weingeist und schmilzt bei 187°.

3. Bryoïdin. — Aus Wasser krystallisirt es in seideglänzenden Nadeln, löst sich wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser, in Weingeist, Aether und Terpentinöl, reagirt neutral, scheidet sich aus der Lösung in Alkalien oder Essigsäure wieder unverändert ab, schmeckt bitter und beissend, schmilzt bei 135°, erstarrt beim Erkalten plötzlich zu einer warzigen Masse und verflüchtigt sich schon bei einer unter dem Schmelzpunkt liegenden Temperatur. Die wässrige Lösung giebt mit essigsaurem Blei einen Niederschlag.

4. Breïdin. — Durchsichtig rhombische Prismen, schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser und in Alkohol, weniger in Aether löslich. Bei schwachem Erwärmen werden die Krystalle undurchsichtig, schmelzen etwas über 100° und sublimiren ohne Rückstand.

Elemiharz. — Es wird in Ostindien, Brasilien und Mexico aus Amyris elemifera und A. ceylonica gewonnen, in deren Rinde man Einschnitte macht. Das Harz ist gelblichweiss, matt, spröde, besitzt terpentinartigen Geruch, giebt bei der Destillation mit Wasser das Elemiöl und wird durch kalten Alkohol in leicht lösliches, amorphes und darin unlösliches, aus kochendem Alkohol krystallisirendes Harz zerlegt.

Krystallisirtes Elemiharz, $C_{20}H_{32}O$ (Rose, Ann. 13, 192; 32, 297; 40, 307. Hess, Ann. 29, 136. Johnston). — Weisse Krystalle, vollkommen löslich in kochendem Alkohol und ohne Reaction auf Lackmus. Die weingeistige Lösung wird nicht von weingeistigem Kali getrübt und nicht von den weingeistigen Lösungen des salpetersauren Silbers oder essigsauren Bleies gefällt. — Bei der trocknen Destillation geht zuerst ein angenehm riechender bräunlicher Balsam, dann ein weniger angenehm riechender über und es bleibt nur wenig Kohle zurück.

Amorphes Elemiharz (Johnston l. c.) ist $C_{20}H_{30}O_2$ zusammengesetzt.

Nach Baup (Ann. 80, 312) kommt im Elemiharz eine krystallisirte Verbindung, Amyrin, vor, die auch im Harz von Arbol-a-brea enthalten ist (siehe dieses); ferner ein in dünnen, sechsseitigen Prismen krystallisirendes Product, Elemin, das bei 200° schmilzt, in 20 Th. kaltem Weingeist, nicht in Wasser löslich ist und neutral reagirt.

Euphorbiumharz. — Es stammt von mehreren im Innern Afrikas wachsenden Sträuchern, Euphorbia officinalis, E. antiquorum, E. canariensis, und besteht aus gelblichen, durchscheinenden, leicht zerreiblichen Körnern, die geruchlos und im ersten Augenblick geschmacklos sind, gleich darauf aber scharf und brennend schmecken; auf die Haut gebracht zieht das Harz Blasen. Nach Rose (Ann. 13, 194; 40, 309) und Johnston besteht das Euphorbiumharz aus mehreren Substanzen.

1. Krystallisirtes Harz. — Das Euphorbiumharz wird mit kaltem Weingeist ausgezogen, der Rückstand in kochendem Weingeist gelöst, woraus sich warzenförmige Krystalle absetzen, die auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren gelblich gefärbt sind. Die alkoholische Lösung reagirt nicht sauer und giebt mit alkoholischen Lösungen von Kali, essigsaurem Blei und salpetersaurem Silber keinen Niederschlag. Bei anhaltendem Kochen der alkoholischen Lösung scheidet sich beim Erkalten Nichts ab und beim Verdunsten bleibt eine terpentinartige, nicht krystallinische Masse. Die Zusammensetzung ist: $C = 80{,}5$, $H = 11{,}3$, $O = 8{,}2$.

2. Amorphes Harz. — Es ist leichter löslich in Alkohol, als das vorhergehende und scheint nach der Formel $C_{20}H_{30}O_3$ zusammengesetzt.

Birkenharz, Betulin, $C_{20}H_{32}O_2$ (?) (Lowitz 1788. Crell's Ann. 2, 312. Hünefeld, Journ. f. prakt. Chem. 7, 54. Hess, Ann. 29, 135). — Die Birkenrinde (von Betula alba) wird getrocknet, zerschnitten, mit Wasser ausgekocht, wieder getrocknet und mit kochendem Weingeist ausgezogen; der Auszug setzt beim Erkalten Betulin ab, das aus Aether umkrystallisirt wird. — Kleine krystallinische Warzen, die bei etwa 200° schmelzen und dabei nach erhitzter Birkenrinde riechen, im Luftstrome verflüchtigt werden können, unlöslich in Wasser und den Alkalien, wenig löslich in Weingeist und Essigsäure, leicht löslich in Aether und Terpentinöl sind.

Bdellium (Pelletier, Bullet. de Pharm. 4, 241. Johnston). — Das aus Afrika kommende stammt von Balsamodendron africanum und bildet durchscheinende, röthliche Thränen, die schwach riechen und bitter schmecken; das aus Indien eingeführte scheint von Amyris commiphora abzustammen, bildet schwarze Massen, die stark riechen und scharf und bitter schmecken. Das in Weingeist lösliche Harz nähert sich in der Zusammensetzung der Formel $C_{20}H_{30}O_2$.

Gardenin (Stenhouse, Ann. 98, 316). — Das sogenannte Gummi von Gardenia lucida scheidet aus seiner Auflösung in starkem Weingeist goldgelbe

Krystalle ab, die Gardenin genannt sind und sich wahrscheinlich den indifferenten Harzen anschliessen. Es ist in Alkohol und Aether, nicht in Wasser löslich, löst sich in kalter, concentrirter Schwefelsäure mit rother Färbung und wird durch Wasser anscheinend unverändert wieder gefällt; beim Kochen mit Salpetersäure verwandelt es sich in Pikrinsäure.

Harz von Xanthorrhoea hastilis (Johnston. Stenhouse, Ann. 57, 84). — Es fliesst aus der Rinde des in Neuholland häufig vorkommenden Baumes, bildet spröde, gelbe Stücke, von schwach adstringirendem Geschmack und angenehm balsamischem Geruch, löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether und liefert bei der Destillation ein Oel, welches Phenylalkohol, Benzoesäure und Zimmtsäure enthält. In Alkalien ist es löslich, Säuren fällen eine dunkle, brüchige Masse und bei der Concentration der davon getrennten Flüssigkeit schiessen Benzoesäure und Zimmtsäure an; beim Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure tritt Bittermandelöl auf, mit Chlorkalk wird ein angenehm riechendes Oel erhalten, welches aus Zimmtsäure bei gleicher Behandlung entsteht, und beim Kochen mit Salpetersäure bildet sich Pikrinsäure in reichlicher Menge.

Masopin, $C_{22}H_{36}O$ (?) (Genth, Ann. 46, 124). — Es soll von einem in Mexico wachsenden Baume abstammen und stellt eine derbe, matte Masse voller Blasenräume dar, wird zwischen den Fingern weich, riecht auffallend nach altem Käse und löst sich zum Theil in heissem Weingeist. Aus dieser Lösung scheiden sich krystallinische Flocken ab, die aus Aether in weissen, büschelförmig vereinigten Nadeln krystallisiren, leicht zu pulvern, geruchlos und geschmacklos sind, bei 155^0 schmelzen und dabei angenehm riechen, beim Erkalten zu einer glasigen Masse erstarren, die bei 70^0 wieder schmilzt und bei trockner Destillation ein braunes Oel liefert.

Benzoeharz (Frémy, Ann. 30, 340. v. d. Vliet, Ann. 34, 177. Mulder, Ann. 34, 185. Johnston. Kopp, Compt. rend. 19, 1269). — Es fliesst aus Einschnitten, welche in den Stamm und die Aeste des auf Java und Sumatra wachsenden Baumes Styrax benzoin gemacht werden, und kommt in den Handel in spröden Klumpen, die ein Aggregat von weissen, rothen und braunen Körnern sind; es riecht angenehm nach Vanille, schmilzt bei 95^0 unter Sublimation von Benzoesäure und ist löslich in Weingeist und Aether. — Es besteht aus Benzoesäure (zuweilen auch Zimmtsäure) und mehreren Harzen; beim Erhitzen sublimirt der grösste Theil der Benzoesäure, durch Kochen mit Kalk oder kohlensauren Alkalien kann sie vollständig extrahirt werden. — Beim Kochen des Benzoeharzes mit Soda soll die Benzoesäure und ein Harz in Lösung gehen, welche durch Kochen des durch Säuren hervorgebrachten Niederschlags mit Wasser (worin nur die Benzoesäure löslich ist) getrennt werden. Bei Behandlung des in Soda unlöslichen Harzes mit Aether geht ein αHarz in Lösung, während ein βHarz ungelöst bleibt (Unverdorben). — Nach v. d. Vliet ist das αHarz nur ein Gemenge von βHarz und γHarz und lässt sich durch anhaltende Digestion mit Sodalösung darin zerlegen. Diese Harze enthalten: $C = 71$ bis 73; $H = 6{,}9 - 8{,}6$. Die gemengten von Benzoesäure befreiten Harze geben bei der Destillation eine fette Substanz von Syrupconsistenz und ein Oel, zum Theil aus Phenylalkohol bestehend, in welchem noch Benzoesäure vertheilt ist. Bei anhaltendem Kochen mit Salpetersäure treten Bittermandelöl, Benzoesäure und Pikrinsäure auf. Concentrirte Schwefelsäure löst das Harz, von Wasser wird ein Theil gefällt, während eine Sulfosäure in Lösung bleibt.

Meccabalsam (Bonastre, Ann. 3, 147). — Er wird in Syrien und Aegypten aus einem Strauch Balsamodendron Gileadense gewonnen, ist flüssig, gelblich, riecht angenehm und enthält ein flüchtiges Oel, ein weiches, in Alkohol lösliches, und ein in kaltem Alkohol unlösliches Harz. Das flüchtige Oel ist farblos, riecht terpentinartig, aber dabei sehr angenehm. — Das in Alkohol lösliche Harz bleibt beim Verdunsten der Lösung ziemlich weich zurück, reagirt sauer und verbindet sich mit kaustischen Alkalien nur unvollkommen. — Das in kaltem Alkohol unlösliche Harz ist geruchlos und geschmacklos, wird in der Wärme weich, löst sich in kochendem Alkohol nur in geringer Menge und schei-

det sich daraus beim Erkalten in zähen Flocken ab; Aether löst es auch in der Kälte leicht. (Von Bonastre befindet sich ebendaselbst eine Beschreibung eines aus dem Alterthum stammenden Meccabalsams.)

Drachenblut (Herberger, Journ. de Pharm. 17, 225. Johnston. Boudault und Glénard, Ann. 48, 343; 53, 325). — Es stammt von Calamus Draco und kommt von Sumatra und Borneo gewöhnlich in Form braunrother, in Palmblätter gewickelter Stangen, seltener in grossen Stücken. Es ist braunroth, ohne Geruch und Geschmack, zerreiblich, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist, Aether und den fetten Oelen. Die weingeistige Lösung giebt mit mehreren Metallsalzen Niederschläge und der beim Verdunsten bleibende Rückstand besitzt eine der Formel $C_{20}H_{20}O_4$ sich nähernde Zusammensetzung. — Das Drachenblut schmilzt beim Erwärmen, liefert bis 210° Wasser, das etwas Benzoesäure und Aceton enthält, bläht sich in höherer Temperatur auf, giebt Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasser und ein Oel, in welchem Benzoesäure, Toluol, Metastyrol und eine flüssige Verbindung, die mit Kali Benzoesäure liefert, nachgewiesen sind.

Ladanum (Pelletier, Bullet. de Pharm. 4, 502. Johnston). — Es schwitzt freiwillig aus Cistus creticus, einem auf Candia wachsenden Baum, ist dunkelbraun, weich, erhärtet allmälig, riecht angenehm und löst sich theilweise in Weingeist. Das Harz des Ladanums scheint nach der Formel $C_{20}H_{30}O_3$ zusammengesetzt.

Antiarharz (Pelletier und Caventou, Ann. de Chim. et de Phys. 26, 57. Mulder, Ann. 28, 305). — Es macht den Hauptbestandtheil des Pfeilgiftes, Upas Antiar, von Java aus und stammt von Antiaris toxicaria. Aether oder kochender Alkohol ziehen es aus dem getrockneten Safte aus und scheiden es in weissen, geruchlosen Flocken wieder ab; es ist ohne Geruch, unlöslich in Wasser, reagirt nicht auf Lackmus, schmilzt bei 60° und ist innerlich genommen nicht giftig. Die gefundene Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{16}H_{24}O$.

Mastix (Johnston). — Es wird auf der Insel Chios durch Einschnitte in Pistacia Lentiscus gewonnen und besteht aus gelblichen, halb durchsichtigen Körnern, die zwischen den Zähnen erweichen, schwach aromatisch schmecken und auf glühende Kohlen geworfen stark und angenehm riechen. Der Mastix besteht aus einem in Weingeist leicht löslichen Harze ($C_{20}H_{30}O_2$?) und einem in demselben schwer löslichen Harze (Masticon) ($C_{20}H_{30}O$?).

Sandarach (Johnston). — Er soll von Juniperus communis, nach Anderen von Thuja articulata stammen und kommt in kleinen, blassgelben, durchscheinenden, spröden Körnern vor, die bitter schmecken, schwach terpentinartig riechen, leicht schmelzbar und vollständig löslich in Alkohol sind. — Das Sandarachharz soll aus drei verschiedenen sauren Harzen bestehen.

αHarz ($C_{20}H_{30}O_2$?). — Gelbes oder weisses Pulver, wenig löslich in Alkohol und schwer schmelzbar.

βHarz ($C_{20}H_{30}O_3$?). — Gelb, bei 100° erweichend und leicht löslich in kaltem Alkohol.

γHarz ($C_{20}H_{30}O_3$?). — Gelbes Pulver, löslich in kochendem Alkohol, schwer schmelzbar und sich dabei zersetzend.

Icicaharz (Scribe, Ann. 52, 405). — Es stammt von Bäumen der in Guyana sehr häufigen Gattung Icica und erscheint in kleinen, gelblichweissen, undurchsichtigen, zerreiblichen Körnern, die angenehm riechen, sich wenig in Alkohol, leichter in Terpentinöl lösen. Es besteht aus drei Harzen, die durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol getrennt werden können: das aus der vollständigen Lösung in kochendem Alkohol zuerst sich Abscheidende ist Brean, das beim Abdampfen der Mutterlauge Herauskrystallisirende Icican und das aus der letzten Mutterlauge Gewonnene Colophan genannt.

1. Brean, $C_{20}H_{32}O$ (?). — Kleine, farblose, sternförmig vereinigte Nadeln, neutral, ohne Geschmack, fast unlöslich in kaltem Alkohol, löslich in dem vierfachen Gewicht Aether, ist bei etwa 157° geschmolzen und bei 105° wieder

zu einer dem Bernstein ähnlichen Masse erstarrt. Bei der trocknen Destillation geht ein empyreumatisches Oel und eine feste, gelbe, amorphe Substanz über, während wenig Kohle bleibt.

2. Icican, $C_{20}H_{34}O$ (?), ist ebenfalls krystallisirt und besitzt überhaupt fast dieselben Eigenschaften wie das Brean, nur eine grössere Löslichkeit in Alkohol.

3. Colophan, $C_{20}H_{30}O_2$ (?). — Gelbe, amorphe Substanz, welche über 100° schmilzt, viel löslicher in Alkohol und Aether ist als die vorhergehende Verbindung, schwach sauer reagirt, sich aber nicht in den Alkalien löst.

Maynasharz, $C_{14}H_{18}O_4$ (?) (Lewy, Ann. 52, 404). — Es fliesst aus Einschnitten, die in Calophyllum Calaba, eines in der Provinz Maynas in Amerika wachsenden Baumes, gemacht werden. Es ist nicht in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und den flüchtigen Oelen löslich und krystallisirt bei langsamem Verdunsten der alkoholischen Lösung in schönen gelben, monoklinischen Krystallen, die bei 105° schmelzen, erst bei 90° wieder erstarren und in höherer Temperatur ein Oel unter Abscheidung von Kohle liefern. Das Maynasharz ist löslich in Essigsäure, in concentrirter Schwefelsäure und wird aus dieser durch Wasser wieder gefällt, löst sich in Alkalien auch in der Kälte leicht und wird beim Kochen mit Salpetersäure in eine flüchtige Säure, wahrscheinlich Buttersäure, und Oxalsäure verwandelt.

Myrrhe (Braconnot, Ann. de Chim. 68, 60. Brandes, Taschenbuch für Scheidekünstler und Apotheker 1819, 51. Ruickholdt, Arch. der Pharm. 41, 1). — Kommt von Balsamodendron Myrrha, einem in Arabien und Abyssinien wachsenden Baume. Schwere, rothbraune, zerbrechliche Stücke, eigenthümlich, nicht angenehm riechend und scharf und bitter schmeckend. Die Myrrhe besteht aus Gummi, Pflanzenschleim, Harz, flüchtigem Oel u. s. w. Die heisse weingeistige Lösung setzt beim Erkalten zuerst ein weiches, dem Terpentin ähnliches Harz ab, beim Verdunsten der Mutterlauge bleibt ein nach Myrrhe riechendes, zwischen 90° und 95° schmelzendes Harz und bei der Destillation des weingeistigen Extracts mit Wasser geht ein sauerstoffhaltiges, an der Luft sich bräunendes Oel über.

Ein Gummiharz unbekannter Abstammung und im Aeussern sehr der Myrrhe gleichend, beschrieb Planche (Ann. 37, 121) unter dem Namen Myrrhoid. Er fand darin einen wie arabisches Gummi aussehenden Stoff, Myrrhoidin, welcher scharf und bitter schmeckt, sich leicht in Wasser, Weingeist und Aether löst und auf Pflanzenfarben nicht reagirt.

Ammoniakgummi (Johnston). — Es soll aus der Wurzel von Heracleum gummiferum, eines im nördlichen Persien und Armenien wachsenden Baumes, fliessen und kommt in gelben oder röthlichen Körnern, oder als Kuchen mit Sand und Sägespänen gemengt vor. Es besitzt starken und unangenehmen Geruch, süsslichen, hinterher herben und scharfen Geschmack, wird zwischen den Fingern weich, liefert bei der Destillation mit Wasser ein Oel und enthält etwa 72 Proc. Harz und 22 Proc. Gummi. Das aus Weingeist abgeschiedene farblose Harz soll der Formel $C_{20}H_{24}O_4$ entsprechend zusammengesetzt sein.

Gummilack (Unverdorben, Pogg. Ann. 14, 116. Marquart und Nees von Esenbeck, Ann. 13, 286). — Aus mehreren Bäumen Indiens (Ficus religiosa, F. indica, Rhamnus jujuba, Butea frondosa) fliesst in Folge eines Stichs der Lackschildlaus (Coccus Lacca) ein Saft aus, der das Insect einschliesst und nach dem Eintrocknen Stocklack genannt wird. Er ist durchsichtig, besitzt einen glänzenden Bruch und enthält im Innern viele Zellen. — Zur Reinigung wird er von der anhängenden Rinde und den Zweigen befreit und mit einer schwachen alkalischen Lauge gekocht; in dieser Form heisst er Körnerlack. — Wird er geschmolzen und durch ein Tuch auf eine Platte ausgegossen, so erhält man den Schellack.

Der Schellack besitzt eine rothe Farbe, ist in dünnen Stücken durchsichtig, schmilzt in der Wärme zu einer dicken Flüssigkeit und ist in Weingeist in allen Verhältnissen, in Aether und den ätherischen Oelen jedoch nur theilweise lös-

lich; auch von Salzsäure, concentrirter Essigsäure und den fixen Alkalien wird er gelöst, mit Ammoniak übergossen quillt er nur auf, löst sich dann aber beim Uebergiessen mit warmem Wasser. — Beim Einleiten von Chlor in die alkalische Lösung des Schellacks wird der Farbstoff zerstört und überschüssiges Chlor fällt das Harz vollkommen weiss, das sich dann grösstentheils mit gelber Farbe in Weingeist löst. — Im Lack sollen fünf verschiedene Verbindungen enthalten sein.

Der Schellack wird zur Darstellung von Firnissen, des Siegellacks, zum Kitten des Porzellans u. s. w. benutzt.

Asa foetida (Johnston. Hlasiwetz, Ann. 71, 42). — Es wird in Persien durch Einschnitte in die Wurzel von Ferula Asa foetida gewonnen und besteht aus einzelnen Körnern oder häufiger aus einer röthlichen Masse, in welcher weisse Absonderungen zu erkennen sind. Es zeichnet sich durch unangenehmen Geruch und Geschmack aus, welche einem flüchtigen, schwefelhaltigen Oele angehören; zwischen den Fingern wird es weich, aber in starker Kälte lässt es sich pulverisiren. Die Bestandtheile sind Harz, Gummi, Pflanzenschleim und flüchtiges Oel; das Harz hat eine der Formel $\text{Є}_{20}\text{H}_{26}\text{Θ}_5$ nahe kommende Zusammensetzung, das flüchtige Oel ist von Hlasiwetz (Ann. 71, 23) untersucht und scheint Schwefelallylverbindungen (S. 447) zu enthalten, denn wenn der mit Sublimat aus der weingeistigen Lösung des Oels erhaltene Niederschlag mit Sulfocyankalium zusammengebracht wird, geht Senföl über.

Galbanum (Meissner, Neues Journ. der Pharm. von Trommsdorff 1, 1. Johnston. Mössmer, Ann. 119, 257). — Es kommt von Bubon Galbanum, einer in Afrika wachsenden Pflanze. Runde, durchscheinende, mehr oder weniger gefärbte Körner, die Harz, flüchtiges Oel, Gummi u. s. w. enthalten.

Bei der Destillation des Galbanums mit Wasser geht ein flüchtiges Oel, $\text{Є}_{10}\text{H}_{16}$, über, das balsamisch riecht, farblos ist, zwischen 160° bis 165° siedet, bei 9° das spec. Gew. 0,8842 besitzt und das polarisirte Licht nach rechts ablenkt; mit Salzsäure geht es eine krystallisirende Verbindung ein. — Das in der Retorte zurückbleibende Harz löst sich in heisser Kalkmilch und wird durch Salzsäure aus der Lösung in weisslichgelben Flocken gefällt; es löst sich in gewöhnlichem Aether und Alkohol, in absolutem Aether und Schwefelkohlenstoff unvollständig; die goldgelbe ätherische Lösung lässt beim Verdunsten eine honiggelbe Masse. Die mit Salzsäure gesättigte alkoholische Lösung liefert beim Erhitzen auf 100° Umbelliferon (Mössmer). Bei der Destillation des Harzes geht ein grünblaues Oel über, das nach einiger Zeit durch Ausscheidung von Umbelliferon *) krystallinisch erstarrt; durch Auskochen mit Wasser und Waschen mit verdünnter Kalilauge kann dieses vollständig entfernt und das Oel durch mehrere Destillationen auf den Siedepunkt 289° gebracht werden. — — Das Oel, $\text{Є}_{20}\text{H}_{30}\text{Θ}$ (?), besitzt eine schön tiefblaue Farbe, schwach aromatischen Geruch, löst sich in Weingeist ebenfalls mit blauer Farbe, die von Eisenchlorid in Grün übergeführt wird. Kalium oder Natrium verwandeln es in einen bei 254° siedenden, schwach kräuterartig riechenden Kohlenwasserstoff $\text{Є}_{20}\text{H}_{30}$; bei der Destillation mit Phosphorsäureanhydrid geht ein bei 250° bis 253° siedendes, gelbliches Oel, $\text{Є}_{40}\text{H}_{58}\text{Θ}$, über. — Nach Hlasiwetz stehen diese drei Verbindungen in dem Verhältniss

$$\left.\begin{array}{r}\text{Є}_{20}\text{H}_{29}\\ \text{H}\end{array}\right\}\text{Θ}; \qquad \left.\begin{array}{r}\text{Є}_{20}\text{H}_{29}\\ \text{Є}_{20}\text{H}_{29}\end{array}\right\}\text{Θ}; \qquad \left.\begin{array}{r}\text{Є}_{20}\text{H}_{29}\\ \text{H}\end{array}\right\}$$

Alkohol. Aether. Hydrür.

zu einander (Mössmer).

Opoponax (Johnston). — Von Pastinaca opoponax, einem in Sicilien, Italien und der Provence wachsenden Baume. Unregelmässige, aussen röthliche, innen gelb und roth marmorirte, spröde Körner, die scharf und bitter schmecken

---

*) Die weingeistige Lösung des Umbelliferons mit Brom versetzt liefert eine in Wasser unlösliche Verbindung, $\text{Є}_6\text{H}_2\text{Br}_2\text{Θ}_2$, die aus heissem Weingeist in bräunlichen, drusig vereinigten Schüppchen anschiesst (Mössmer; zu §. 355).

und gewürzhaft riechen. Es enthält Gummi, Holzfaser, Stärke u. s. w. beigemengt. Die weingeistige Lösung hinterlässt beim Verdunsten ein braunes, eigenthümlich riechendes, bei 100° schmelzendes Harz ($C_{20}H_{24}O_7$?).

Sagapenum (Brandes, Neues Journ. der Pharm. von Trommsdorff 2, 2 und 55. Johnston). — Es kommt aus Persien und Aegypten und scheint von Ferula persica abzustammen. Röthlichgelbe, durchscheinende Körner, die in der Hand erweichen, ausser Harz Gummi und andere Stoffe enthalten und bei der Destillation ein Oel liefern, welches aus einem dem Terpentinöl gleichenden und einem knoblauchartig riechenden zusammengesetzt zu sein scheint.

Gummi-Gutt (Braconnot, Ann. de Chim. 68, 33. Christison, Ann. 19, 221; 23, 172; 76, 344. Büchner, Ann. 45, 71. Johnston, Ann. 45, 88). Man gewinnt es aus Einschnitten, die in einen auf Ceylon wachsenden Baum, Stalagmitis cambogioides, gemacht werden, und eine geringere Sorte von dem auf Malabar wachsenden Combogia Gutta. — Es kommt in walzenförmigen, aussen braunrothen, innen gelblichrothen, glänzenden, harten Stücken vor, die ein schön gelbes, geruchloses Pulver geben, sich in Weingeist und Alkalien mit rother Farbe lösen und mit Wasser eine gelbe Emulsion bilden. — Das Gummi-Gutt besteht aus Harz und Gummi.

Das mit Aether ausgezogene Harz bleibt beim Verdunsten der Lösung als rothe Masse, die ein schönes gelbes Pulver giebt, nicht in Wasser, sehr leicht in Aether, weniger in Weingeist löslich ist, sauer reagirt und die Zusammensetzung $C = 71{,}8$, $H = 7{,}0$, $O = 21{,}2$ besitzt. Das gepulverte Harz löst sich in warmer Ammoniakflüssigkeit mit hyacinthrother Farbe, wird durch kohlensaures Ammonium gefällt und der Niederschlag ist löslich in reinem Wasser, während Salzsäure das Harz aus der ammoniakalischen Lösung abscheidet; das Harz treibt in der Wärme die Kohlensäure aus den Lösungen der kohlensauren Alkalien und die ammoniakalische Lösung giebt mit Chlorbarium einen rothen, mit essigsaurem Blei einen gelblichrothen, mit salpetersaurem Silber einen gelbbraunen und mit Zinksalzen einen gelben Niederschlag. Das Gummi-Gutt wird als Malerfarbe und als Abführungsmittel benutzt.

Olivenbaumgummi (Pelletier, Ann. 6, 31. Sobrero, Ann. 54, 68). — Es fliesst aus den in Italien und Sardinien wachsenden Olivenbäumen, ist geruchlos, brüchig und verbreitet beim Erhitzen angenehm riechende, dicke Dämpfe. Es besteht aus zwei Harzen, von welchen das eine nicht, das andere leicht löslich in kaltem Alkohol ist, Gummi und einer krystallisirenden Substanz, das Olivil.

Olibanum (Weihrauch). (Johnston). — Soll von einer Amyris abstammen. Das afrikanische Olibanum kommt in gelben, nicht zerreiblichen Körnern vor, die beim Kauen weich werden und aromatisch, etwas scharf schmecken. Das indische besteht aus gelblichen, angenehm aromatisch schmeckenden und stark riechenden Körnern. — Das Olibanum schmilzt unvollständig und ist nur zum Theil löslich in Wasser und Alkohol. — Die runden, undurchsichtigen harten und brüchigen Stücke sollen $C_{20}H_{32}O_3$, die hellen, gelben, durchsichtigen und weniger brüchigen Stücke, welche gewöhnlich in langen Thränen vorkommen, $C_{20}H_{32}O_2$ enthalten.

§. 540. Kautschuk. — Es ist der eingetrocknete Milchsaft mehrerer in Südamerika und Ostindien wachsender Bäume — Jatropha elastica, Ficus elastica, Siphonia cahuca, Hevea guyanensis, Cecropia peltata u. s. w. —. Der Milchsaft wird zuweilen in verschlossenen Gefässen nach Europa gebracht und zur Darstellung des reinen Kautschuks benutzt. — Man verdünnt ihn mit dem vier- bis fünffachen Gewicht Wasser, hebt nach 24 Stunden das an die Oberfläche gestiegene, eine Rahmschicht bildende Kautschuk ab, wäscht dieses noch mehreremal mit Wasser aus und trocknet es durch Pressen zwischen Leinwand. — Es ist dann zu-

erst ein weisser, opaker Körper, der nach dem Trocknen durchscheinend wird. — In Amerika und Indien lässt man in der Regel den aus den Einschnitten quellenden Saft auf thönerne Gefässe fliessen, trocknet an der Sonne oder am Feuer, bringt eine neue Schicht darauf u. s. w., bis die gewünschte Dicke erreicht ist; alsdann wird das thönerne Gefäss zerbrochen und entfernt und das Kautschuk in Flaschenform in den Handel gebracht. Man hat das Kautschuk in neuerer Zeit auch in Platten eingeführt. — Es besitzt in diesem Zustande gewöhnlich eine braune Farbe, ist ohne Geruch und Geschmack, vollkommen elastisch und die frischen Schnittflächen haften auf einander; das spec. Gew. ist 0,92 bis 0,96. Beim Erhitzen schmilzt es über 120° und bleibt dann jahrelang weich; angezündet brennt es mit leuchtender Flamme unter starker Russbildung; der trocknen Destillation unterworfen liefert es verschiedene flüssige Producte. — Unter dem Mikroskop kann man an sehr dünnen Kautschukplatten zahlreiche Poren beobachten, in welche Flüssigkeiten leicht eindringen und das Volum bedeutend vergrössern. In Wasser ist es vollkommen unlöslich, aber bei längerem Verweilen im Wasser absorbirt es ziemlich viel. Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzin, Terpentinöl u. s. w. dringen noch leichter in die Poren, blähen es bedeutend auf und lösen zugleich einen Theil desselben, je nach den verschiedenen Lösungsmitteln 30 bis 70 Proc. Beim Verdunsten der meisten dieser Lösungsmittel bleibt das Kautschuk mit seinen ursprünglichen Eigenschaften zurück.

Concentrirte Mineralsäuren wirken bei gewöhnlicher Temperatur kaum auf das Kautschuk ein; in der Wärme wird es von concentrirter Schwefelsäure gelöst und unter Entwickelung von schwefliger Säure und Kohlensäure zersetzt; kochende Salpetersäure zerstört es ebenfalls. Alkalien machen es erst bei anhaltender Digestion weich und lösen geringe Mengen auf. Die Zusammensetzung des Kautschuks scheint der Formel ${}_{n}C_4H_7$ zu entsprechen.

Das Kautschuk findet viele Anwendung zu wasserdichten Zeugen, Schuhen, elastischen Geweben, Röhren, wie sie zur Verbindung chemischer Apparate dienen u. s. w.

Die werthvollen Eigenschaften werden bedeutend erhöht durch das sogenannte Vulkanisiren, welches in einem Incorporiren von Schwefel besteht; es wird dadurch die Elasticität erhöht und das Weichwerden in der Wärme vermindert. — Das Vulkanisiren geschieht durch Zusammenkneten mit der erforderlichen Quantität Schwefelblumen in sogenannten Schrotmühlen, wobei viel Wärme frei und die Verbindung bewirkt wird, oder indem man einige Minuten in Chlorschwefel eintaucht und dann auf die erforderliche Temperatur erhitzt. — Das nur mit Schwefel zusammengeknetete Kautschuk wird beim Erkalten starr, verliert seine Elasticität und verhält sich gegen Lösungsmittel wie unverändertes Kautschuk; erhitzt man es dann in verschlossenen Gefässen auf 150°, so kann es in Formen zusammengepresst werden, bleibt beim Erkalten elastisch und schwillt in den Lösungsmitteln nur auf, ohne sich im geringsten darin zu lösen.

Bei der trocknen Destillation des Kautschuks (Gregory, Ann. 16, 61. Himly, Ann. 27, 40. Bouchardat, Ann. 27, 30) gehen zuerst

Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasser, Ammoniak und ein stinkendes Oel über, welche Zersetzungsproducte des dem Kautschuk beigemengten Albumins sind; dann geräth der Retorteninhalt in's Kochen und das Feuer muss gemässigt werden; es verflüchtigt sich zuerst ein gelbes, dann braunes und zuletzt schwarzes Oel, während ein kohliger Rückstand bleibt. — Bei fractionirter Destillation des Products geht zuerst ein zwischen 33° und 44° siedendes Oel von 0,654 spec. Gew. über; die höher siedenden Oele besitzen ein immer höher werdendes specifisches Gewicht und werden kohlenstoffreicher, unter diesen ist das Kautschin (Himly). — Wird bei der Destillation des Kautschuks die Vorlage mit Kältemischungen abgekühlt, so erhält man einen unter 0° siedenden Kohlenwasserstoff von 0,63 spec. Gew. bei — 4°, der in der Kälte nicht fest wird, einen bei 14°,5 siedenden von 0,65 spec. Gew., der in der Kälte erstarrt, und einen bei 51° siedenden von 0,69 spec. Gew. Unter den weniger flüchtigen ist ein bei 315° siedender Kohlenwasserstoff (Heveene, $_n\text{C}H_2$) von 0,921 spec. Gew., der in Alkohol, Aether, den flüchtigen und fetten Oelen in jedem Verhältniss löslich ist, in Berührung mit Schwefelsäure zum Theil verharzt und einen bei 228° siedenden Kohlenwasserstoff bildet (Bouchardat).

Gutta-Percha (Soubeiran, Ann. 64, 380. Payen, Journ. f. prakt. Chem. 57, 152. Arppe, Journ. f. prakt. Chem. 53, 151). — Sie stammt von einem in Ostindien sehr häufigen Baume Isonandra Gutta und wurde früher durch Umschlagen der Bäume und Sammeln des beim Entrinden ausfliessenden Milchsafts, jetzt durch Anzapfen der Bäume gewonnen. Der ausfliessende Saft coagulirt nach einigen Minuten und wird noch ehe er vollständig erhärtet mit den Händen in längliche Massen geknetet. In Europa reinigt man die Gutta-Percha durch Zerschneiden unter Wasser und Waschen mit warmem Wasser und bringt die beim Erwärmen erweichte Masse durch Pressen und Walzen in die gewünschten Formen. — Die verarbeitete Gutta-Percha besitzt eine braune Farbe, das spec. Gew. 0,979, ist bei gewöhnlicher Temperatur hart und kaum elastisch, erweicht schon bei 48° und lässt sich zwischen 48° und 60° in Platten und Fäden ziehen; unter dem Mikroskop kann man an sehr dünnen Platten eine poröse Structur wahrnehmen. — In Wasser, Alkalien, verdünnten Säuren und schwachem Weingeist ist die Gutta-Percha unlöslich, in absolutem Alkohol und Aether ist sie theilweise, in Chloroform und Schwefelkohlenstoff schon in der Kälte, in Benzol und Terpentinöl in gelinder Wärme vollständig löslich. Von concentrirter Salpetersäure wird sie in der Kälte rasch, von concentrirter Schwefelsäure langsamer und von concentrirter Salzsäure erst sehr allmälig verändert, concentrirte Flusssäure ist dagegen ohne Wirkung auf sie. — Die Gutta-Percha schmilzt bei 120° und liefert bei der Destillation eine gelblich gefärbte, widerlich riechende Flüssigkeit, die vom Destillationsproduct des Kautschuks wesentlich (schon durch den Geruch) verschieden zu sein scheint. Die reine Gutta-Percha scheint $\text{C}_{10}H_{16}$ zusammengesetzt, aber durch Oxydation theilweise in zwei andere Producte, $\text{C}_{20}H_{32}\text{O}$ und $\text{C}_{10}H_{16}\text{O}$, verwandelt zu sein.

— Payen stellte die reine Gutta durch mehrstündiges Kochen der Gutta-Percha mit dem zwanzigfachen Volum absoluten Alkohols dar, es bleiben dann 75 bis 82 Proc. eines weissen, geschmeidigen Harzes ungelöst, das die wesentlichen Eigenschaften der Gutta-Percha besitzt, bei 50° weich wird und sich in Benzol und Terpentinöl vollständig löst. — Baumhauer (Jahresber. 1859, 518) löste die mit Wasser und Salzsäure gewaschene Gutta-Percha in kochendem Aether, presste die beim Erkalten sich absetzende Substanz aus und wiederholte mit derselben das Verfahren so oft, bis der Aether beim Erkalten Nichts mehr gelöst enthielt. — Aus der Lösung, welche man beim Kochen der Gutta-Percha mit absolutem Alkohol erhält, setzen sich beim Stehen durchsichtige krystallinische Massen ab, Alban (Payen. Oudemans, Jahresber. 1859, 517), das bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet $C_{10}H_{16}O$ zusammengesetzt ist; 1000 Th. Alkohol lösen in der Kälte 5,1, beim Kochen 54 Th.; es schmilzt bei 160° (140° Oudemans), bildet zwischen 175° und 180° eine vollkommen durchsichtige und flüssige Masse, die beim Erkalten unter starkem Zusammenziehen fest wird und durchsichtig bleibt. — Aus der alkoholischen Lösung, aus welcher das Alban sich abgesetzt hat, wird beim Verdunsten ein gelbes amorphes Harz, Fluavil ($C_{20}H_{32}O$), erhalten (Payen. Oudemans); es ist bei 0° fest, wird bei 50° (42°) teigig, schmilzt zwischen 100° und 110° und siedet in höherer Temperatur unter Zersetzung, löst sich schon in der Kälte in Aether, Alkohol, Benzol u. s. w. und wird von verdünnten Säuren und Alkalien nicht angegriffen.

Nach den beim Kautschuk angegebenen Methoden wird auch die Gutta-Percha vulkanisirt, sie bleibt dann in der Kälte weich und geschmeidig und wird in der Wärme nicht mehr klebrig. Der Schwefel scheint keine chemische Verbindung mit der Gutta-Percha einzugehen, denn er lässt sich durch Lösungsmittel wieder vollständig entfernen.

Fossile Harze.

§. 541. Scheererit, C_nH_n (Koenlein, Pogg. Ann. 12, 336. Macaire-Princep, ibid. 15, 294. Kraus, Ann. 28, 345). — Er findet sich in einem Braunkohlenlager zu Utznach bei Zürich, krystallisirt in farblosen, geruchlosen und geschmacklosen Blättern, löst sich nicht in Wasser, wenig in Weingeist, leicht in Aether und zersetzt sich bei trockner Destillation. Die Schmelzpunkte sind so verschieden beobachtet, dass wahrscheinlich mehrere Substanzen unter Scheererit zusammengefasst sind, nämlich 44° von Macaire-Princep (wohl Fichtelit) und 107° von Kraus.

Ozokerit, $C_{12}H_{22}$(?) (Glocker 1833, Schweigg. Journ. 69, 215. Magnus, Ann. de Chim. et de Phys. 55, 218. Schrötter, Baumgartner's Zeitschr. 4, Nr. 2. Malaguti, Journ. f. prakt. Chem. 11, 136. Johnston, ibid. 14, 226). — Man findet ihn in der Moldau bei Slamick unter einem Lager von bituminösem Thonschiefer in 80 bis 100 Pfd. schweren Massen und in einer Kohlengrube bei Newcastle. Eine im Departement de Main-et-Loire vorkommende, Naphtein genannte Substanz scheint identisch mit dem Ozokerit zu sein. Er hat ein blättriges Gefüge und muschligen Bruch, ist in dicken Lagen durchscheinend und rothbraun, in dünnen Lagen gelbbraun, besitzt die Härte des Wachses, wird beim Reiben elektrisch, riecht nach Steinöl, schmilzt zwischen 62° und 84° und zerlegt sich bei trockner Destillation. In Terpentinöl und den fetten Oelen ist er leicht löslich, von Weingeist und Aether wird er nur theilweise gelöst; nach Malaguti löst sich in kochendem Weingeist eine bei 75° schmelzende Substanz und bleibt ein bei 90° schmelzender Rückstand. Bei trockner Destillation des Ozokerits treten Gase, Oele und feste Substanzen auf und es bleibt ein nicht flüchtiger Rückstand; wird das Destillat mit Aether vermischt und stehen gelassen, das darin Unlösliche wieder destillirt und das Destillat ebenso behandelt, so erhält man nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation eine weisse, perlmutterglänzende Substanz — Wachs des Ozokerits — C_nH_{2n} —, die bei 56° schmilzt, sich bei 300° verflüchtigt und grosse Aehnlichkeit mit dem Paraffin besitzt.

Scleretinit (Mallet, Ann. 85, 135). — Kommt in den Steinkohlen von Wigan (Lancashire) vor, ist schwarz, spröde, giebt ein braunes Pulver, besitzt die Härte 3 und das spec. Gew. 1,136, ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, den Säuren und Alkalien. Die Zusammensetzung (nach Abzug der Asche) entspricht der Formel $C_{10}H_{14}O$.

Middletonit (Johnston, Journ. f. prakt. Chem. 13, 436). — Findet sich in den Steinkohlen von Newcastle und Middleton, ist braunroth, spröde, kaum löslich in Weingeist, Aether und Terpentinöl, verändert sich bei 400° noch nicht, schmilzt in höherer Temperatur und zersetzt sich. Er ist sauerstoffhaltig.

Harze im fossilen Tannenholz (Forchhammer, Ann. 41, 39). — In den Tannenholzresten, die sich in den Torfmooren Dänemarks finden, kommen zwei krystallisirte Substanzen vor, aus deren weingeistiger Lösung zuerst das Tekoretin, dann das Phylloretin krystallisirt. — Tekoretin, $_nC_5H_8$ (?). Bei 45° schmelzende und unzersetzt destillirende Prismen, die wenig in Alkohol, leicht in Aether löslich sind. — Phylloretin, C_5H_6 (?). Bei 87°,2 schmelzende Schuppen, bei etwa 360° siedend, leicht löslich in Alkohol und Aether. Dem fossilen Tannenholz entzieht Alkohol eine Substanz, die aus dem ätherischen Auszug des beim Verdunsten bleibenden Rückstandes in Prismen krystallisirt: Xyloretin, $C_{20}H_{32}O_2$ (?); es schmilzt bei 165°, zersetzt sich bei der Destillation und löst sich leicht in Alkohol und Aether. — Aus dem heissen weingeistigen Auszug des fossilen Tannenholzes scheidet sich eine amorphe Substanz, Boloretin, $C_{20}H_{32}O_3$ (?), als graues Pulver ab.

Aus dem Torfe Frieslands hat Mulder (Ann. 32, 305) vier verschiedene Harze isolirt: αHarz löslich in kochendem Alkohol; βHarz, ebenso, schmilzt bei 52°; γHarz ebenso, schmilzt bei 74°; δHarz, unlöslich in kochendem Alkohol, löslich in Steinöl, schmilzt bei 68°. Diese Harze sind sauerstoffhaltig.

Ein fossiles Harz von Bucaramanga in Südamerika hat Boussingault, (Ann. 48, 347) beschrieben. Es ist hellgelb, durchscheinend, unlöslich in Alkohol, schwillt in Aether auf und schmilzt leicht; es ist sauerstoffhaltig.

Fichtelit, $_nC_4H_7$ ($C_{40}H_{70}$?) (Bromeis, Ann. 37, 304. Clark, Ann. 103, 236; 119, 226). — Er findet sich in Fichtenstämmen, die schon viele hundert Jahre in Torfmooren gelegen haben und sich im Aeussern von wohlgetrocknetem Holz derselben Art nicht unterscheiden, namentlich zwischen den Jahresringen in Schichten abgelagert. — Der Fichtelit wird abgeschabt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether gereinigt, oder das Holz zerkleinert, mehrere Mal einige Stunden mit Aether ausgekocht und die ätherische Lösung verdunstet, aus welcher aber erst nach Zusatz von Weingeist, Fällen mit Bleizucker, Entfernung des Bleies aus dem Filtrat mit Schwefelwasserstoff und Abkühlen der wieder filtrirten Flüssigkeit unter 0° Krystalle erhalten werden. — Der Fichtelit krystallisirt in monoklinen Prismen, schmilzt bei 46°, erstarrt wieder bei 36°, siedet unzersetzt über 320°, zersetzt sich mit Schwefelsäureanhydrid und beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure, wird von rauchender Salpetersäure in der Wärme mit Heftigkeit angegriffen und auch in der Kälte, wahrscheinlich unter Bildung einer Nitroverbindung, gelöst.

Chlor und Brom erzeugen aus dem geschmolzenen Fichtelit nicht krystallisirende Substitutionsproducte, die sich aus der ätherischen Lösung ölförmig abscheiden und $C_{40}H_{69}Br$, $C_{40}H_{68}Br_2$, $C_{40}H_{68}Cl_2$, $C_{40}H_{66}Cl_4$ zusammengesetzt zu sein scheinen.

Erdharz von Baku (Petersen, Ann. 118, 82). — Soll als mächtiges Lager auf einer Insel bei Baku vorkommen und ist braun, wachsweich, besitzt das spec. Gew 0,903, schmilzt bei 79°, liefert bei trockner Destillation etwa 82 Proc. Paraffin und Oel, brennt mit leuchtender Flamme, löst sich wenig in Weingeist und concentrirter Schwefelsäure, fast vollständig in Aether, Benzol und Terpentinöl.

Idrialin (Dumas, Ann. 5, 16. Schrötter, Ann. 12, 326; 24, 336. Boedeker, Ann. 52, 100). — In den Quecksilberbergwerken von Idria findet sich ein der Steinkohle gleichendes Mineral (Idrialit), das beim Erhitzen das

Idrialin in krystallinischen Blättern liefert. — Man erhitzt das Mineral in einer Retorte im Kohlensäurestrom, wobei Quecksilber und Idrialin (kein Wasser und Oel) übergehen, die mit kochendem Terpentinöl getrennt werden. Dem Idrialit kann auch das Idrialin direct durch Auskochen mit Terpentinöl entzogen werden. — Farblose Blätter, unlöslich in Wasser, kaum löslich in kochendem Weingeist oder Aether, am leichtesten löslich in heissem Terpentinöl und erst in so hoher Temperatur schmelzend, dass ein Theil zersetzt wird; bei der Destillation zersetzt sich das Meiste. Concentrirte Schwefelsäure löst das Idrialin mit blauer Farbe unter Bildung einer Sulfosäure. Beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure entsteht ein rothes, beim Erhitzen explodirendes Pulver. Die Zusammensetzung ist $C = 91{,}7, H = 5{,}3, O = 2{,}0$. Boedeker (l. c.) hat bei der Destillation des Quecksilbererzes von Idria (des Stupps) zwei Kohlenwasserstoffe erhalten, von welchen der eine in warzigen Krystallen anschiesst, bei 86° schmilzt, unzersetzt flüchtig und leicht löslich in Alkohol und Aether ist; der andere in über 100° schmelzenden Blättchen anschiesst und viel weniger löslich ist. Die Zusammensetzung beider entspricht der Formel $_nC_3H_2$.

Bernstein (Berzelius, Pogg. Ann. 12, 419; 13, 93. Schrötter, ibid. 59, 64. Pelletier und Walter, Ann. 28, 304; 48, 345. Döpping, Ann. 49, 350; 54, 239. Göppert, Ann. 21, 71). — In grösster Menge findet er sich an der Ostseeküste zwischen Memel und Königsberg und wird dort ausgegraben, oder nach heftigen Stürmen, welche ihn in grosser Menge zugleich mit Ficusarten an's Land werfen, am Strande gesammelt; man hat ihn auch in Braunkohlenlagern (Ostpreussen, Frankreich, Schweiz), Kiesellagern (bei London), Thonlagern (bei Paris) u. s. w. gefunden. — Er ist der verhärtete Balsam vorweltlicher Bäume und enthält häufig Insecten eingeschlossen, von welchen kein einziges unter den jetzt lebenden angetroffen wird. — Der Bernstein kommt in harten, spröden Stücken von verschiedener Grösse vor, die am häufigsten gelb und durchsichtig, seltener gelblich weiss und nur wenig durchscheinend sind; er ist geruchlos und geschmacklos, verbreitet beim Schmelzen einen aromatischen Geruch, wird beim Reiben stark elektrisch, besitzt das spec. Gew. 1,065 bis 1,070, löst sich nicht in Wasser, theilweise in Alkohol, Aether, den flüchtigen und fetten Oelen; der hierin unlösliche Theil wird Bernsteinbitumen genannt und soll die Zusammensetzung des Laurineencamphers, $C_{10}H_{16}O$, besitzen. Bei der Destillation mit Kalilauge liefert der Bernstein Borneol, $C_{10}H_{18}O$. Er löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit brauner Farbe und wird durch Wasser wieder gefällt. Anhaltend mit Salpetersäure gekocht entstehen Bernsteinsäure und ein dem Laurineencampher gleichendes Product, welches mit den Säuredämpfen in die Vorlage übergeht.

Beim Erhitzen erweicht der Bernstein zuerst, schmilzt dann, bläht sich bedeutend auf und liefert Bernsteinsäure, Wasser und flüchtiges Oel; unterbricht man das Erhitzen sobald das Aufblähen aufhört, so ist alle Bernsteinsäure überdestillirt und die rückständige Masse — Bernsteincolophonium — besitzt das Ansehen eines Harzes und glasigen Bruch; erhitzt man weiter, so geht noch viel Oel über und zuletzt sublimirt eine gelbe Substanz von Wachsconsistenz. — Diese letzte Substanz lässt sich mit Alkohol und Aether in ein Oel, eine gelbe Materie [($C_{94,4}$, $H_{5,8}$), kaum löslich in kochendem Alkohol und Aether, pulverig, bei 240° schmelzend], einen weissen krystallinischen Körper [($C_{95,6}$, $H_{5,6}$), geruch- und geschmacklos, kaum in kaltem Alkohol, wenig in

Aether löslich, bei 160° bis 162° schmelzend, über 300° destillirend und in heisser concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe löslich] und eine braune bituminöse Substanz zerlegen.

Naphtalingruppe.

§. 542. Das Naphtalin gleicht in vielen Beziehungen dem Benzol (§. 414). Wie dieses als Phenylwasserstoff, $\left.\begin{matrix}Є_6H_5\\H\end{matrix}\right\}$, kann jenes als Naphtylwasserstoff, $\left.\begin{matrix}Є_{10}H_7\\H\end{matrix}\right\}$, betrachtet werden. Der Naphtylalkohol, $\left.\begin{matrix}Є_{10}H_7\\H\end{matrix}\right\}\Theta$, ist noch unbekannt, aber viele vom einsäurigen Alkoholradical, $Є_{10}H_7$, derivirende Verbindungen lassen sich schon aufführen:

$\left.\begin{matrix}Є_{10}H_7\\Cl\end{matrix}\right\}$; Naphtylchlorür (Chlornaphtalin). $\left.\begin{matrix}Є_{10}H_7\\N\Theta_2\end{matrix}\right\}$; Naphtylnitrit (Nitronaphtalin). $\left.\begin{matrix}Є_{10}H_7\\ЄN\end{matrix}\right\}\Theta$; Cyansäure-Naphtyläther.

$\left.\begin{matrix}Є_{10}H_7\\S\Theta_2\\H\end{matrix}\right\}\Theta$; Sulfonaphtalinsäure. $\left.\begin{matrix}Є_{10}H_7\\S\Theta_2\\Є_{10}H_7\end{matrix}\right\}$; Sulfonaphtalin. $\left.\begin{matrix}Є_{10}H_7\\H\\H\end{matrix}\right\}N$; Naphtylamin (Naphtalidin). $\left.\begin{matrix}Є_{10}H_7\\Є_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N$. Aethyl-Naphtylamin.

Bemerkenswerthe Aehnlichkeit findet in den Metamorphosen zwischen Anilin und Naphtalidin Statt: Dem Melanilin, $\left.\begin{matrix}ЄN\\(Є_6H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$ (§. 401), entspricht das Menaphtalidin, $\left.\begin{matrix}ЄN\\(Є_{10}H_7)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$, den zahlreichen unter dem Namen Anilide zusammengesetzten Verbindungen gehen die Naphtalide parallel, ja ähnliche Farbenerscheinungen, wie beim Anilin oxydirende Substanzen hervorbringen, erzeugen sie auch beim Naphtalin.

Das einatomige Radical, $Є_{10}H_7$, geht durch Verlust eines Atoms H in das zweiatomige Radical, $Є_{10}''H_6$, über. Auf dieses lassen sich die folgenden Verbindungen zurückführen:

$\left.\begin{matrix}Є_{10}''H_6\\Cl_2\end{matrix}\right\}$; Bichlornaphtalin. $\left.\begin{matrix}Є_{10}''H_6\\(N\Theta_2)_2\end{matrix}\right\}$; Binitronaphtalin. $\left.\begin{matrix}Є_{10}''H_6\\S''\Theta_2\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$; Disulfonaphtalinsäure. $\left.\begin{matrix}Є_{10}''H_6\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$. Seminaphtalidin.

Das Naphtalin spielt endlich noch (wie das Elayl, Benzol u. s. w.) die Rolle eines isolirten Radicals, es kann sich direct mit Chlor und Brom vereinigen, z. B.:

$Є_{10}H_8Cl_2$, Naphtalinchlorür. $Є_{10}H_8Cl_4$. Naphtalinbichlorür.

Zu dem Naphtylalkohol, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\H\end{matrix}\right\}O$, würde eine Säure $\left.\begin{matrix}C_{10}H_5O\\H\end{matrix}\right\}O$ in demselben Verhältniss stehen, wie die Essigsäure zum Weingeist; beide sind jedoch noch unbekannt. Aber die der Glycolsäure entsprechende Säure, $C_{10}H_6O_3$, ist vielleicht das Alizarin; ist dasselbe auch noch nicht aus dem Naphtalin dargestellt, so besitzt doch die vom Naphtalin herstammende Chloroxynaphtalinsäure, $C_{10}H_5ClO_3$, die Zusammensetzung des einfach gechlorten Alizarins und grosse Aehnlichkeit in den Eigenschaften mit demselben.

Das Naphtalin giebt bei mehreren Metamorphosen Verbindungen, die 2 At. C weniger enthalten: Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht die Phtalsäure, $C_8H_6O_4$ (§. 480), bei Behandlung des Nitronaphtalins mit Alkalien das Nitrophtalin, $C_8H_7(NO_2)$, das seinerseits von Schwefelammonium in die Basis Phtalidin, C_8H_9N, übergeführt wird.

§. 543. Naphtalin, $C_{10}H_8$. — Es wurde 1820 von Garden entdeckt und ist das am häufigsten bei trockner Destillation organischer Substanzen auftretende Product, wenn die Operation so geleitet wird, dass die Destillationsproducte mit glühenden Körpern (den Gefässwänden oder glühenden Röhren) in Berührung kommen. Man findet das Naphtalin daher im Theer aus Steinkohlen, Holz oder thierischen Substanzen und in besonders grosser Menge tritt es beim Leiten dieses Theers durch glühende Röhren auf (Reichenbach, Schweigg. Journ. 61, 175; 68, 223). Organische Substanzen, die im Molecül eine geringere Anzahl Kohlenstoffatome als das Naphtalin besitzen, geben dieses bei Zersetzung in hoher Temperatur; Saussure beobachtete es schon, als er die Dämpfe von Alkohol und Essigsäure durch rothglühende Porzellanröhren leitete (1807. Gehlens' Journ. 4, 69), Magnus (Ann. 88, 349) sah es in Rothglühhitze aus dem Elayl entstehen und Berthelot (Ann. 81, 108) bestätigte nicht nur die Bildung aus Alkohol und Essigsäure in der Rothglühhitze, sondern sah es auch auftreten (Ann. 108, 188), als er ein trocknes Gemenge von Schwefelkohlenstoffdampf und Schwefelwasserstoff über rothglühendes Kupfer oder Eisen leitete und in Rothglühhitze Wasserstoff auf den Chlorkohlenstoff, $C_{10}Cl_{10}$, einwirken liess.

Die meisten Untersuchungen über Naphtalin sind von Laurent (Ann. 3, 9; 8, 8; 12, 187; 19, 38; 35, 292; 41, 114; 76, 298) ausgeführt.

Das Naphtalin wird (im unreinen Zustande) bei der Darstellung des käuflichen Benzols aus Steinkohlentheer gewonnen. — Das käufliche Steinkohlentheeröl der fractionirten Destillation unterworfen liefert zwischen 170° bis 190° ein in der Kälte viel Naphtalin abscheidendes Product. — Das rohe Naphtalin wird durch Waschen mit kaltem und Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist gereinigt. Oder auch durch Sublimation, die im Kleinen so ausgeführt werden kann, dass man das Naphtalin in einer grossen mit Papier überdeckten Porzellanschale auf dem Sandbade erhitzt, nach einigen Stunden erkalten lässt, das sublimirte weisse Naphtalin herausnimmt und nachdem die Schale wieder mit Papier bedeckt ist, nochmals erhitzt u. s. w. (Otto, Ann. 93, 383).

Das sublimirte Naphtalin bildet rhombische Tafeln, das aus ätherischer Lösung bei freiwilligem Verdunsten sich absetzende häufig

grosse, gut ausgebildete Säulen; es schmilzt bei 79⁰,2, siedet bei 218⁰, sublimirt aber schon in niedrigerer Temperatur, brennt angezündet mit stark russender Flamme, besitzt bei 18⁰ das spec. Gew. 1,153, beim Schmelzpunkt (das Wasser bei 0⁰ als Einheit genommen) das spec. Gew. 0,9778 und riecht eigenthümlich. Es löst sich nicht in kaltem, kaum in heissem Wasser, nicht sehr leicht in kaltem Weingeist, weit mehr in kochendem und leicht in Aether, den flüchtigen Oelen, Schwefelkohlenstoff und auch in den fetten Oelen.

Das Naphtalin giebt in der Glühhitze mit Barythydrat kohlensaures Barium und Wasserstoff. — Mit Schwefelsäure und chromsaurem Kalium wird eine Verbindung $C_{10}H_6O_4$, Naphtessäure, gebildet, welche aus der wässrigen Lösung bei längerem Stehen zugleich mit Chromalaun herauskrystallisirt, sich wenig in Wasser, leichter in Weingeist löst, unter 100⁰ schmilzt und unverändert sublimirt. — Mit Salpetersäure entstehen Nitro-, Binitro- und Trinitronaphtalin, ferner Phtalsäure, Nitrophtalsäure und Oxalsäure; salpetrige Säure wirkt schon in der Kälte heftig ein und bildet unter anderen Producten Nitronaphtalin. — Chlor und Brom vereinigen sich entweder direct mit dem Naphtalin oder bilden zahlreiche Substitutionsproducte, die in der Regel noch mit Chlor oder Brom in Verbindung treten; Jod kann mit dem Naphtalin zusammengeschmolzen werden, ohne es zu verändern. Königswasser erzeugt in der Kälte langsam ein Oel, das bei der Destillation Nitronaphtalin giebt und theilweise verkohlt. — Concentrirte Schwefelsäure oder rauchende Schwefelsäure lösen bei gelindem Erwärmen das Naphtalin unter Bildung von Sulfonaphtalin, Sulfonaphtalinsäure und Disulfonaphtalinsäure; dieselben Producte entstehen bei Einwirkung des Schwefelsäureanhydrids, nur tritt dabei immer schweflige Säure auf. — Nach dem Vermischen heisser weingeistiger Lösungen von Naphtalin und Pikrinsäure scheiden sich beim Erkalten goldgelbe Krystalle: $C_{10}H_8, C_6H_3(NO_2)_3O$, ab, die aus Weingeist, Aether und Benzol unverändert umkrystallisirt werden können, von Wasser theilweise, von Ammoniak vollständig durch Entziehung der Pikrinsäure zerlegt werden und bei 149⁰ zu einem klaren, gelben Oele schmelzen (Fritzsche, Ann. 109, 248).

§. 544. Producte, die bei Einwirkung des Chlors und Broms auf Naphtalin entstehen. — Sehr viele dieser Producte treten in verschiedenen Modificationen auf, wenn man die Methoden zu ihrer Darstellung abändert. Chlor und Brom verhalten sich gegen Naphtalin ganz ähnlich, wie z. B. gegen Elayl, es tritt zuerst directe Vereinigung ein, dann Substitution des Wasserstoffs und beim Erhitzen mit Alkalien bilden sich durch Abgabe von Chlor- oder Bromwasserstoff andere Verbindungen. Fast alle sind von Laurent untersucht.

Naphtalinchlorür, $C_{10}H_8Cl_2$ (Laurent, Ann. 8, 8). Erstes Product der Einwirkung des Chlors. — Chlor wird über Naphtalin geleitet, das sich stark erhitzt und schmilzt; sobald aus der öligen Flüssigkeit eine körnige Masse sich abzusetzen beginnt — ehe noch alles Naphtalin umgewandelt ist —, unterbricht man das Zuleiten des Chlors, erhitzt in einer Schale einige

Zeit auf 50° bis 60°, wobei viel Naphtalin sublimirt, löst in Aether, kühlt die Lösung auf — 10° ab, giesst vom ausgeschiedenen festen Chlorür ($C_{10}H_8Cl_4$) ab, vermischt die Flüssigkeit mit Weingeist, lässt an der Luft stehen, bis sich $^2/_5$ des Oels abgeschieden haben, giesst die Flüssigkeit wieder ab und sammelt das sich zunächst ausscheidende $^1/_5$, welches aus reinem $C_{10}H_8Cl_2$ besteht, während in den ersten $^2/_5$ noch $C_{10}H_8Cl_4$, in den letzten $^2/_5$ Naphtalin enthalten ist. — Blassgelbes Oel, das schwerer als Wasser ist, sich leicht in Weingeist und Aether löst, bei wiederholter Destillation unter Abgabe von Salzsäure in $C_{10}H_7Cl$ übergeht, welche Verbindung noch leichter bei Destillation über Kalihydrat oder mit weingeistigem Kali entsteht, an Kalium bei anhaltendem Kochen langsam Chlor abgiebt und dabei ölförmig bleibt, von Salpetersäure in eine gelbe, zähe Masse verwandelt wird und mit heisser rauchender Schwefelsäure unter Salzsäureentwickelung in eine Sulfosäure übergeht, deren Bariumsalz schwer löslich ist.

Naphtalinbichlorür, $C_{10}H_8Cl_4$ (Dumas, Ann. 5, 8. Laurent, Ann. 76, 298. Marignac, Ann. 38, 13). — Es bildet sich bei länger dauernder Einwirkung des Chlors auf Naphtalin und kommt in zwei Modificationen vor. — Das Chlor wird so lange zu Naphtalin geleitet, bis sich eine butterartige Masse gebildet hat, die drei- bis viermal mit Aether abgewaschen wird. Das Ungelöste wird zwischen Fliesspapier gepresst, getrocknet und geschmolzen und ist die Modification a. — Das beim Erkalten flüssig bleibende aus Naphtalin und Chlor entstandene Product wird in wenig Aether gelöst und 48 Stunden auf 0° erhalten, das dabei sich Abscheidende auf Leinen gesammelt und in Aether, dem $^1/_{10}$ bis $^1/_8$ Weingeist zugesetzt ist, gelöst; bei langsamem Verdunsten setzen sich aus der Lösung Krystalle ab, die in kochendem Weingeist gelöst werden, aus welchem bei langsamem Erkalten zuerst die Modification a, dann beim Verdunsten Gemenge von a und b herauskrystallisiren; beide Modificationen werden durch wiederholte Behandlung mit Aether getrennt, in welchem sich die Modification b sogleich, die Modification a langsam löst.

Modification a. — Durchsichtige, glasglänzende rhombische Blätter, ohne Geruch, spröde und zerreiblich, bei 160° schmelzend und beim Erkalten krystallinisch erstarrend, in einem Luftstrome unverändert flüchtig. Sie ist kaum in kaltem, wenig in kochendem Weingeist, etwas mehr in Aether, wenig in kaltem, leichter in kochendem Steinöl löslich. Diese Modification liefert bei der Destillation für sich und beim Kochen mit weingeistigem Kali oder weingeistigem Ammoniak verschiedene Modificationen des Bichlornaphtalins, wird bei anhaltendem Kochen mit Salpetersäure in Phtalsäure und Oxalsäure verwandelt, von heisser rauchender Schwefelsäure unter Salzsäureentwickelung in eine Sulfosäure übergeführt, deren Bariumsalz leicht löslich ist, von Kalium unter schwacher Explosion zersetzt und liefert beim Kochen mit weingeistigem Schwefelammonium eine in Weingeist lösliche, Schwefel, Chlor und Sauerstoff enthaltende Verbindung.

Modification b. — Kleine, oft zu Kugeln vereinigte Blätter, die sich leicht in Weingeist und Aether lösen und bei der Destillation für sich oder beim Kochen mit weingeistigem Kali Naphtalinbichlorür liefern.

Chlornaphtalinbichlorür, $C_{10}H_7Cl_5$ (Laurent). — Die beiden vorhergehenden Verbindungen werden mit Chlor behandelt. —

Das Oel, aus welchem nach Zusatz von Aether sich in niedriger Temperatur das Naphtalinchlorür abgeschieden hat, wird nach vollständigr Verjagung des Aethers zwei bis drei Tage mit Chlorgas behandelt. Nach Zusatz einiger Tropfen Aethers entsteht an einem kühlen Orte ein Niederschlag, der a Chlornaphtalinbichlorür zuweilen gemengt mit Naphtalinbichlorür ist. Beim freiwilligen Verdunsten ihrer ätherischen Lösung werden sie in Krystallen erhalten, die dann durch Auslesen leicht getrennt werden können, da das a Chlornaphtalinchlorür in weit grösseren Krystallen anschiesst. — In der Mutterlauge, aus welcher sich a Chlornaphtalinbichlorür abgesetzt hat, ist noch öliges b Chlornaphtalinbichlorür.

Modification a. — Sie krystallisirt aus Aether in wasserhellen, rhombischen Säulen, aus Weingeist in ganz anderen, schiefen rhombischen Säulen, löst sich wenig in Weingeist, leicht in Aether, schmilzt bei 105°, erstarrt nach vollständigem Schmelzen langsam bei 84° zu einer warzigen Masse, nach unvollständigem Schmelzen rasch bei 105° zu schönen Tafeln, zerlegt sich bei der Destillation oder beim Kochen mit weingeistigem Kali in Salzsäure und Trichlornaphtalin und giebt beim Kochen mit Salpetersäure Phtalsäure, Oxalsäure, Chloroxynaphtylsäure und Chloroxynaphtylchlorür. — Modification b verhält sich bei der Destillation und beim Kochen mit weingeistigem Kali wie Modification a.

Bichlornaphtalinbichlorür, $\text{G}_{10}H_6Cl_6$ (Laurent). — Es bildet sich bei Behandlung des Bichlornaphtalins mit Chlor, und zwar entstehen verschiedene Modificationen aus den verschiedenen Modificationen des Bichlornaphtalins.

Modification a. — Geschmolzenes Bichlornaphtalin wird mit Chlor behandelt und das Product aus Aether umkrystallisirt. — Kleine, schiefe rhombische Säulen, die sich wenig in Weingeist und Aether lösen, bei 141° schmelzen und bei der Destillation oder beim Kochen mit weingeistigem Kali in Salzsäure und Quadrichlornaphtalin zerfallen.

Modificationen b und c entstehen aus den Modificationen a und b des Bichlornaphtalins bei Behandlung mit Chlor und sind ölige Flüssigkeiten, die sich bei der Destillation und beim Kochen mit weingeistigem Kali wie die Modification a verhalten.

Chlornaphtalin, $\text{G}_{10}H_7Cl$ (Laurent, Ann. 8, 8). — Naphtalinchlorür wird mit weingeistigem Kali gekocht, Wasser zugefügt und das abgeschiedene Chlornaphtalin destillirt. — Ohne Zersetzung destillirendes, farbloses Oel, das mit heisser Schwefelsäure Chlorsulfonaphtalinsäure bildet.

Bichlornaphtalin, $\text{G}_{10}H_6Cl_2$ (Laurent, Ann. 8, 8; 76, 299). — Es sollen nicht weniger als sieben Modificationen existiren, die aus den beiden Modificationen des Naphtalinchlorürs bei der Destillation, oder Kochen mit weingeistigem Kali, oder bei Behandlung des Binitronaphtalins mit Chlor entstehen.

Das a Naphtalinbichlorür wird destillirt; aus dem öligen Destillat scheiden sich zuerst rhombische Tafeln ab: a Bichlornaphtalin, dann Nadeln: b Bichlornaphtalin; das decantirte Oel ist c Bichlornaphtalin. Bei vier- bis fünfmaliger Destillation des a Naphtalinchlorürs entsteht öliges d Bichlornaphtalin.

Modification a. — Farblose, rhombische Tafeln, bei 101° schmelzend und beim Erkalten zu einer schuppigen Masse erstarrend, unzersetzt destillirbar, leicht löslich in Weingeist und Aether.

Modification b. — Lange, durchsichtige Nadeln, bei 51° schmelzend, bei 44° zu einer faserigen Masse wieder erstarrend, unzersetzt destillirbar, leicht löslich in Weingeist und Aether.

Modification c und d. — Unzersetzt destillirbare Oele.

Das a Naphtalinbichlorür wird anhaltend mit weingeistigem Kali gekocht, mit Wasser ein Oel gefällt, das nach dem Waschen und Trocknen allmälig zu einer weissen Masse erstarrt. Diese wird zwischen Papier abgepresst und in Aetherweingeist gelöst, worauf bei — 5° bis — 10° aus der Lösung e Bichlornaphtalin krystallisirt und beim Verdunsten der abgegossenen weingeistigen Mutterlauge f Bichlornaphtalin anschiesst.

Modification e. — Farblose Blättchen oder lange Nadeln, bei 28° bis 30° schmelzend, bei 18° bis 20° wieder zu einer perlglänzenden Masse erstarrend, unzersetzt destillirbar, leicht löslich in Weingeist und Aether.

Modification f. — Glänzende, sehr deutliche Säulen, bei 31° schmelzend, unzersetzt destillirbar.

Ueber geschmolzenes Binitronaphtalin wird Chlor geleitet, so dass ersteres im Ueberschuss bleibt; durch Waschen mit wenig Aether wird ein öliges Product ($\text{Є}_{10}H_6Cl_4$?) entfernt und dem Rückstand mit mehr Aether g Bichlornaphtalin entzogen.

Modification g. — Sublimirt in weissen Nadeln, schmilzt bei 35° und krystallisirt beim Erkalten in Nadeln, ist von allen Modificationen am schwersten in Weingeist und Aether löslich.

Trichlornaphtalin, $\text{Є}_{10}H_5Cl_3$ (Laurent, Ann. 76, 300. Zinin, Journ. f. prakt. Chem. 27, 152). — Auch von dieser Verbindung sind sieben Modificationen beschrieben.

Modification a. — Bei anhaltendem Einleiten von Chlor im Sonnenlicht in rohes Naphtalinchlorür soll öliges $\text{Є}_{10}H_6Cl_4$ gemengt mit festem Chlorür entstehen; beim Lösen in Aether und Abkühlen der Lösung scheiden sich die festen Chlorüre ab und das aus der ätherischen Mutterlauge gewonnene $\text{Є}_{10}H_6Cl_4$ liefert bei der Destillation oder bei anhaltendem Kochen mit weingeistigem Kali a Trichlornaphtalin. — Auch bei Behandlung des Nitro- und Binitronaphtalins mit Chlor in der Wärme entsteht diese Modification.

Aus kochendem Weingeist krystallisirt das a Trichlornaphtalin in biegsamen, seideglänzenden Krystallen, aus ätherischer Lösung bei langsamem Verdunsten in langen, sechsseitigen Säulen, ist weich wie Wachs, schmilzt bei 74° bis 75°, erstarrt beim Erkalten krystallinisch und ist unzersetzt destillirbar; in Aether ist es leicht, in Weingeist schwer löslich. Von Salpetersäure wird es nicht angegriffen.

Modification b. — Ueber geschmolzenes e Bichlornaphtalin wird Chlor geleitet und das Product aus Aetherweingeist umkrystallisirt. — Sechsseitige, wachsweiche Nadeln, bei 66° schmelzend, krystallinisch erstarrend, unzersetzt destillirbar, sehr löslich in Aether und leichter löslich in Weingeist als Modification a.

Modification c. — a Chlornaphtalinbichlorür wird destillirt, aus dem Destillat mit wenig Aether a Trichlornaphtalin entfernt und der aus c Trichlornaphtalin bestehende Rückstand aus Aetherweingeist umkrystallisirt. — Glänzende Nadeln, bei 88° bis 90° schmelzend, zu einer anfangs weichen,

allmälig hart werdenden Krystallmasse erstarrend, unzersetzt destillirbar, leicht in Aether, weniger in Weingeist löslich.

Modification d. — a Chlornaphtalinbichlorür wird mit weingeistigem Kali gekocht, mit Wasser gefällt, aus dem Niederschlage mit wenig Aether a Trichlornaphtalin entfernt, der Rückstand in Aetherweingeist gelöst, woraus bei freiwilligem Verdunsten zuerst d Trichlornaphtalin, zuletzt e Trichlornaphtalin anschiesst. — Glänzende, spröde, nicht elastische Säulen, bei 69° bis 70° schmelzend, unzersetzt destillirbar, leicht in Aether, weniger in Weingeist löslich.

Modification e. — Lange, elastische Nadeln, bei 78° bis 80° schmelzend.

Modification f (?). — Ein Gemenge von Naphtalinchlorür und Chlornaphtalinbichlorür wird mit weingeistigem Kali gekocht und der mit Wasser entstandene Niederschlag mit wenig Aether gewaschen, welcher die Modification f zurücklässt. — Seideglänzende, erst bei etwa 160° schmelzende Nadeln, leicht in Weingeist, weniger in Aether löslich.

Modification g. — Das bei Behandlung des Naphtalinchlorürs mit Chlor entstehende Oel wird gelinde mit rauchender Schwefelsäure erwärmt, die Lösung mit Wasser vermischt, der nach einigen Stunden entstandene Niederschlag mit Wasser und Weingeist gewaschen und in Aether gelöst und der beim Verdunsten sich bildende Absatz einige Mal aus Aether und Aetherweingeist umkrystallisirt. — Feine Nadeln, bei 93° schmelzend und beim Erkalten zu einer krystallinischen, anfangs weichen, später hart werdenden Masse erstarrend, unzersetzt destillirbar, weniger in Aether, aber leichter in Weingeist löslich als a Trichlornaphtalin.

Quadrichlornaphtalin, $\text{Є}_{10}H_4Cl_4$ (Laurent). — Es sollen vier Modificationen dieser Verbindung vorkommen.

Modification a. — Geschmolzenes a Trichlornaphtalin wird mit Chlor behandelt; oder Naphtalinbichlorür in der Wärme mit Chlor behandelt, bis die Masse bei gelindem Abkühlen erstarrt, und das Product mehreremal aus kochendem Weingeist umkrystallisirt; oder Bichlornaphtalinbichlorür wird destillirt und dem Destillat mit Aether a Quadrichlornaphtalin entzogen, welches b Quadrichlornaphtalin zurücklässt. — Lange, weisse oder gelbliche, wachsweiche Nadeln, bei 106° schmelzend, wieder krystallinisch erstarrend, in höherer Temperatur sublimirend, sehr wenig in heissem Weingeist und auch viel weniger in Aether löslich als Trichlornaphtalin.

Modification b. — Wird zugleich mit voriger Modification erhalten und krystallisirt in stark glänzenden Säulen, die bei 125° schmelzen, beim Erkalten zu Nadeln erstarren, unzersetzt destilliren und sehr wenig in Aether löslich sind.

Modification c. — Das d Bichlornaphtalin wird längere Zeit, zuletzt in der Wärme mit Chlor behandelt, mit einem halben Volum Aether vermischt, die vom Niederschlage abgegossene ätherische Lösung verdunstet und das zurückbleibende Chlorür mit oft erneuertem weingeistigem Kali gekocht oder destillirt; das Product wird zwischen Papier gepresst, mit Aetherweingeist ausgekocht und destillirt. — Mikroskopische, seideglänzende Nadeln, die bei 170° schmelzen, strahlig krystallinisch erstarren, kaum in heissem Weingeist und Aether und in kaltem Steinöl, leicht in kochendem Steinöl löslich sind und daraus in langen Nadeln anschiessen.

Modification d. — a Bichlornaphtalinbichlorür wird mit weingeistigem Kali gekocht, der mit Wasser gebildete Niederschlag mit Aether und Weingeist gewaschen und aus heissem Aether umkrystallisirt. — Warzenförmig gruppirte, sehr feine Nadeln, bei 125⁰ schmelzend und zu einer undurchsichtigen Masse erstarrend, sehr wenig in heissem Weingeist und Aether und in kaltem Steinöl, etwas mehr in heissem Steinöl löslich.

Sexchlornaphtalin, $\text{€}_{10}H_2Cl_6$ (Laurent). — Ueber a Trichlornaphtalin wird anhaltend Chlor in höherer Temperatur geleitet. — Wachsweiche, sechsseitige Säulen, die bei 143⁰ schmelzen, unzersetzt destilliren, kaum in Weingeist, in etwa 20 Th. Aether und leichter in Steinöl löslich sind und beim Kochen mit Salpetersäure in Perchloroxynaphtylchlorür verwandelt werden.

Perchlornaphtalin, $\text{€}_{10}Cl_8$ (Laurent). — Das a Trichlornaphtalin wird lange mit Chlor behandelt, noch beigemengtes Sexchlornaphtalin mit Aether entfernt und der Rückstand aus siedendem Steinöl umkrystallisirt. — Gelbliche, leicht zerbrechliche Säulen, die bei 172⁰ schmelzen, sich unzersetzt verflüchtigen und sich wenig in heissem Weingeist und Aether lösen.

Perchlornaphtalinchlorür, Chlorkohlenstoff von Julin, $\text{€}_{10}Cl_{10}$ (Julin, Phillips und Faraday, 1821, Ann. de Chim. et de Phys. 18, 269. Regnault, ibid. 70, 104; 71, 381. Berthelot, Ann. 108, 199). — Es wurde zufällig von Julin bei der Bereitung der Salpetersäure durch Destillation von rohem Salpeter mit calcinirtem Eisenvitriol in gusseisernen Retorten erhalten und setzte sich in den Verbindungsröhren der vorgelegten Woulf'schen Flasche ab. — Nach Regnault entsteht es, wenn man Chloroform oder Chlorkohlenstoff €_2Cl_4 durch ein starkglühendes, mit Porzellanstücken gefülltes Porzellanrohr leitet, und wird durch Lösen in Aether und Sublimation gereinigt. — Weisse, zarte, seideglänzende Nadeln, die eigenthümlich riechen, sich leicht in heissem Weingeist, Aether und Terpentinöl lösen, schon bei 120⁰ sublimiren, zwischen 175⁰ und 200⁰ schmelzen und kochen, beim Durchleiten durch ein rothglühendes, mit Bergkrystallstücken gefülltes Porzellanrohr in Kohle und Chlorgas zerfallen und beim Erhitzen mit Kalium, Phosphor, Eisen und Zinn unter Abscheidung von Kohle Chlorverbindungen liefern. — Wird das Perchlornaphtalinchlorür mit Wasserstoff durch ein rothglühendes, mit Bimstein gefülltes Glasrohr geleitet, so bildet sich viel Naphtalin. — Die Formel dieser Verbindung wurde früher €_2Cl_2 genommen, nach Berthelot ist sie wahrscheinlicher $\text{€}_{10}Cl_{10}$.

Beim Zusammenbringen des Broms mit überschüssigem Naphtalin entsteht unter heftiger Einwirkung Bromnaphtalin, $\text{€}_{10}H_7Br$, ein farbloses, unzersetzt siedendes Oel. — Wird dagegen so lange Brom hinzugefügt, als noch Bromwasserstoff entweicht, so bildet sich Bibromnaphtalin, $\text{€}_{10}H_6Br_2$, das aus heissem Weingeist in langen, weissen Nadeln anschiesst, beim Erhitzen schmilzt, bei 59⁰ wieder zu einer faserigen Masse erstarrt, unzersetzt flüchtig ist und sich leicht in Weingeist und Aether löst. — Beim Erhitzen mit überschüssigem Brom

wird aus dieser Verbindung Tribromnaphtalin, $Є_{10}H_5Br_3$, gebildet, das in feinen, gelben Nadeln krystallisirt, bei etwa 60° schmilzt, sich ziemlich leicht in Aether, wenig in Weingeist löst. — Wird das Bibromnaphtalin mit Brom übergossen, so scheiden sich zuweilen die Verbindungen $Є_{10}H_5Br_5$ und $Є_{10}H_6Br_6$ nach einigen Stunden als weisses Pulver ab. Beim Auskochen mit Aether löst sich zuerst vorzugsweise die erstere und setzt sich bei freiwilligem Verdunsten der Lösung in mikroskopischen, nicht unzersetzt destillirbaren Nadeln ab; während die zweite in kochendem Aether sehr wenig lösliche Verbindung in rhombischen Tafeln anschiesst und bei der Destillation in Bromwasserstoff und Quadribromnaphtalin, $Є_{10}H_4Br_4$, zerfällt. — Das Destillat wird mit Aether gewaschen, in einem zugeschmolzenen Glasrohr mit Aether auf 100° erhitzt und nach dem Erkalten die kurzen, glänzenden Säulen des Quadribromnaphtalins von einer in sehr feinen Nadeln krystallisirenden Substanz (vielleicht eine andere Modification des Quadribromnaphtalins) ausgelesen. — Das Quadribromnaphtalin ist unzersetzt flüchtig und wenig löslich in Weingeist und Aether. — Wird endlich das Bibromnaphtalin anhaltend in der Wärme und zuletzt im Sonnenlichte mit Brom behandelt, so entsteht die Verbindung $Є_{10}H_7Br_5$, die sich wenig in Aether löst, daraus in Säulen krystallisirt und sich bei der Destillation in Bromwasserstoff und eine andere Substanz zersetzt.

Von Verbindungen, die zugleich Brom und Chlor enthalten, hat Laurent die folgenden untersucht.

1. $Є_{10}H_7BrCl_2$. — Chlor wird in Bromnaphtalin geleitet, wenig Aether zugemischt, und das sich abscheidende Krystallpulver in vielem kochenden Aether gelöst. — Rhombische, bei 165° schmelzende und wieder krystallinisch erstarrende Tafeln, die sich bei der Destillation zersetzen.

2. $Є_{10}H_8BrCl_3$. — bNaphtalinbichlorür wird 48 Stunden mit Brom übergossen stehen gelassen, das Product mit warmem Weingeist gewaschen und aus kochendem Aether umkrystallisirt. — Farblose Säulen, die sich bei der Destillation und mit weingeistigem Kali zersetzen.

3. $Є_{10}H_6Br_2Cl_4$. — Chlor wird über geschmolzenes Bibromnaphtalin geleitet und das ölige Product mit etwas Aether vermischt, woraus sich ein Krystallpulver abscheidet. — In Weingeist und Aether wenig lösliche, lange Säulen, die bei etwa 155° schmelzen, wieder krystallinisch erstarren, bei der Destillation Quadrichlornaphtalin, b$Є_{10}H_4BrCl_3$, Brom und eine Wasserstoffsäure entwickeln und auch von weingeistigem Kali zersetzt werden.

4. $Є_{10}H_6Br_4Cl_2$. — In einem fest verschlossenen Gefässe lässt man Bichlornaphtalin mit Brom übergossen stehen, wäscht die krystallinisch gewordene Masse mit Aether und krystallisirt aus heissem Weingeist oder Aether. — Kleine, glänzende Krystalle, wenig löslich in Weingeist und Aether, etwas über 100° schmelzend und unter Bromentwickelung in $Є_{10}H_6Cl_2$ übergehend und von kochendem weingeistigem Kali nur schwierig zersetzt werdend.

5. $Є_{10}H_6Br_5Cl$. — Chlornaphtalin wird mit überschüssigem Brom übergossen und die in der Ruhe sich bildenden Krystalle aus kochendem Aether umkrystallisirt. — Stark glänzende Säulen, die schon bei 100° Brom

entwickeln, bei 110⁰ schmelzen und unter Verlust von Brom und Bromwasserstoff ein beim Erkalten krystallinisch erstarrendes Oel hinterlassen.

6. $\text{Є}_{10}H_5Br_2Cl_5$. — Chlor lässt man auf die Verbindung 3 einwirken. — In Aether wenig lösliche Säulen, die gegen 150⁰ schmelzen, tafelförmig wieder erstarren, bei der Destillation zersetzt werden und beim Kochen mit weingeistigem Kali die Verbindung $\text{Є}_{10}H_3Br_2Cl_3$ liefern.

7. $\text{Є}_{10}H_5BrCl_2$. — eBichlornaphtalin wird mit Brom übergossen in einem unvollkommen verschlossenen Glase mehrere Tage stehen gelassen, das Product mit wenig Weingeist und Ammoniak gewaschen und aus kochendem Weingeist umkrystallisirt. — Farblose Nadeln von Wachsconsistenz, die bei 80⁰ schmelzen, krystallinisch wieder erstarren, unzersetzt destilliren, sich ziemlich in Weingeist, leicht in Aether lösen.

8. $\text{Є}_{10}H_4BrCl_3$. — Modification a. Das aTrichlornaphtalin wird mit Brom übergossen mehrere Tage der Sonne ausgesetzt und das Product aus Aetherweingeist umkrystallisirt. — Farblose Säulen von Wachsconsistenz, welche nach dem Schmelzen bei 105⁰ bis 106⁰ zu mikroskopischen Rosetten erstarren und unzersetzt destilliren. — Modification b. Ueber erhitztes Bibromnaphtalin wird Chlor geleitet, das ölige Product mit Aether vermischt und die sich in der Ruhe abscheidenden Krystalle mit weingeistigem Kali gekocht. — Aus Aetherweingeist in schönen Säulen von Wachsconsistenz anschiessend, die nach dem Schmelzen bei 110⁰ wieder erstarren, unzersetzt flüchtig sind, sich kaum in Weingeist, ziemlich in Aether lösen. — Modification c. Die Verbindung 4 wird destillirt, das Destillat mit Aether ausgezogen und der Rückstand in kochendem Aether gelöst. — Kleine, glänzende Säulen, wenig löslich in Weingeist und siedendem Aether.

9. $\text{Є}_{10}H_4Br_2Cl_2$. — Modification a. Das aBichlornaphtalin wird mit Brom übergossen, das Product mit Aether gewaschen und aus heissem Aether umkrystallisirt. — Kleine, glänzende Säulen, die gegen 170⁰ schmelzen und kaum in heissem Weingeist und Aether löslich sind. — Modification b. Bibromnaphtalin wird mit Chlor behandelt. — Kleine, bei 160⁰ schmelzende Säulen, kaum löslich in Weingeist und Aether.

10. $\text{Є}_{10}H_3Br_2Cl_3$. — Modification a. Die Verbindung 6 wird mit weingeistigem Kali gekocht und das sich abscheidende Pulver aus Aether oder Steinöl umkrystallisirt. — Kleine, glänzende Säulen, die nach dem Schmelzen bei 165⁰ krystallinisch erstarren und unzersetzt flüchtig sind. — Modification b. Naphtalinbichlorür wird mit Brom übergossen 4 Wochen dem Sonnenlicht ausgesetzt und das Product mit Aether gewaschen. — In Aether fast unlösliches weisses Pulver, das beim Erhitzen schmilzt und wieder krystallinisch erstarrt.

§. 545. Nitronaphtalin, $\text{Є}_{10}H_7(N\Theta_2)$ (Laurent 1835. Marignac, Ann. 38, 1). — Naphtalin lässt man mit dem Sechsfachen Salpetersäure von 1,33 spec. Gew. übergossen 5 bis 6 Tage unter häufigem Umrühren stehen und wäscht dann das Product mit Wasser. — Oder man kocht Naphtalin 15 bis 20 Minuten mit Salpetersäure, bis ein gelbes Oel entstanden ist, das nach dem Erkalten krystallinisch erstarrt; die Krystallmasse wird abgepresst und aus heissem Weingeist umkrystallisirt. — Das Nitronaphtalin krystallisirt in

rhombischen Säulen, ist schwefelgelb und zerbrechlich, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist und Aether, schmilzt bei 43⁰ und sublimirt stärker erhitzt in kleinen Nadeln. — Es wird von Chlor und Brom in Chlor- und Bromsubstitute des Naphtalins verwandelt, giebt beim Kochen mit Salpetersäure Binitronaphtalin, mit übermangansaurem Kalium salpetersaures und phtalsaures Kalium, mit rauchender Schwefelsäure Nitrosulfonaphtalinsäure. — Von Kalium wird es bei 43⁰ unter Feuererscheinung zersetzt, von kochender, wässriger Kalilauge nur etwas gebräunt, von weingeistiger bei anhaltendem Kochen zersetzt; beim Erhitzen mit Kalk- oder Barythydrat gehen Ammoniak, Naphtalin, ein Oel und eine in Nadeln sublimirende Substanz (Naphtase) über; bei anhaltendem Erhitzen mit einem Brei von Kalihydrat und Kalkhydrat im Wasserbade entstehen Nitrophtalin und Nitrophtalinsäure. — Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium, Eisenfeile und Essigsäure verwandeln das Nitronaphtalin in Naphtalidin, schwefligsaures Ammonium verwandelt es in zwei isomerische Säuren, Thionaphtamsäure und Naphtionsäure.

Die bei der Destillation des Nitronaphtalins mit 8 bis 10 Proc. Kalk- oder Barythydrat auftretende Naphtase ist nach dem Waschen mit Aether gelb, bildet bei 250⁰ gelbe Dämpfe, die sich in langen, gelben Nadeln absetzen, schmilzt über 250⁰ und geräth in's Kochen, löst sich nicht in Wasser und Weingeist, kaum in Aether. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{12}H_8O$.

Binitronaphtalin, $C_{10}H_6(NO_2)_2$ (Laurent. Marignac l. c.). — In kochende Salpetersäure wird allmälig Naphtalin eingetragen, so lange es sich noch löst, und das beim Erkalten sich abscheidende Binitronaphtalin mit Wasser und Weingeist gewaschen. — Es krystallisirt aus Salpetersäure in rhombischen Säulen, aus kochendem Weingeist in feinen, gelblichen Nadeln, schmilzt bei 185⁰, sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unverändert, zersetzt sich bei raschem Erhitzen mit Heftigkeit und löst sich wenig in Weingeist und Aether. — Chlorgas entwickelt aus dem Binitronaphtalin in der Wärme rothe Dämpfe und bildet Chlorüre des Naphtalins, kochende Salpetersäure verwandelt es in Trinitronaphtalin, wässriges Kali greift es kaum an, weingeistige Kalilösung zersetzt es beim Kochen unter Ammoniakentwickelung und Salpetersäure fällt dann aus der Lösung eine braune, humusartige Substanz, Kalkhydrat entwickelt bei der Destillation Ammoniak und ein braunes Oel, Schwefelammonium reducirt es zu Seminaphtalidin ($C_{10}H_{10}N_2$) oder zu Ninaphtylamin ($C_{10}H_8N_2O$) und Zink und Salzsäure verwandeln es in Nitrosonaphtylin ($C_{10}H_8N_2O$).

Binitrobromnaphtalin, $C_{10}H_5Br(NO_2)_2$ (Laurent, Ann. 76, 300). — Bibromnaphtalin wird mit Salpetersäure bis zur Lösung gekocht, mit Wasser ein Oel gefällt, und dieses nach dem Erstarren aus Aetherweingeist umkrystallisirt. — Es ist gelb, leicht in Aether, weniger in Weingeist löslich und verpufft beim Erhitzen.

Trinitronaphtalin, $C_{10}H_5(NO_2)_3$ (Laurent, Marignac l. c.). — Man hat 3 Modificationen unterschieden.

Modification a. — Naphtalin wird mehrere Tage mit Salpetersäure gekocht, die Krystallmasse mit Aether gewaschen und der Rückstand in so viel

heissem Weingeist gelöst, dass beim Erkalten etwa die Hälfte gelöst bleibt. Beim freiwilligen Verdunsten liefert diese Lösung rhombische Blättchen der Modification a gemengt mit Nadeln, die durch Schütteln und Abgiessen und wiederholtes Umkrystallisiren entfernt werden. — Blassgelbe, rhombische Tafeln, die bei 210° schmelzen, wieder faserig erstarren, in geringer Menge unzersetzt verflüchtigt werden können, beim Erhitzen im Rohr sich zersetzen, in heisser Salpetersäure oder Schwefelsäure löslich, in kochendem Weingeist wenig löslich sind. Von Chlor werden sie zersetzt, gegen weingeistiges Kali verhalten sie sich wie Binitronaphtalin, in weingeistigem Schwefelammonium lösen sie sich mit rother Farbe und beim Abdestilliren der Flüssigkeit bleibt ein Rückstand, der mit kochendem Wasser eine rothe Lösung liefert, aus welcher sich beim Erkalten ein rothbraunes, nicht basisches Pulver absetzt.

Modification b. — Naphtalin oder die Rückstände von der Darstellung der anderen Nitroverbindungen werden 5 bis 6 Tage mit Salpetersäure gekocht und die beim Erkalten sich abscheidenden Nadeln mit Salpetersäure, Wasser und Weingeist gewaschen. — Farblose oder schwach gelbliche Nadeln, die bei 215° schmelzen, auf dem Platinblech sich unzersetzt zu verflüchtigen scheinen, beim Erhitzen im verschlossenen Gefäss sich zersetzen, sich von allen Nitroverbindungen am schwierigsten in Weingeist und Aether lösen und sich gegen weingeistiges Kali wie die Modification a verhalten.

Modification c. — In einer Retorte wird Naphtalin mehrere Tage mit Salpetersäure unter Nachgiessen letzterer gekocht, der unlösliche Rückstand mit Wasser gewaschen, zerrieben und mit kaltem Aether gewaschen. — Scheidet sich aus kochendem Weingeist als blassgelbes, krystallinisches Pulver ab, schmilzt etwas über 100°, kann bei vorsichtigem Erhitzen verflüchtigt werden, zersetzt sich bei raschem Erhitzen, löst sich wenig in kochendem Weingeist und Aether. — Von den kaustischen und kohlensauren Alkalien wird es mit rother Farbe gelöst, beim Erhitzen entweicht Ammoniak und Säuren fällen aus der Lösung einen braunschwarzen Niederschlag.

§. 546. Sulfonaphtalin, $\left.\begin{matrix} C_{10}H_7 \\ S''O_2 \\ C_{10}H_7 \end{matrix}\right\}$ (Berzelius, Ann. 28, 9. Gericke, Ann. 100, 216). — Auf Naphtalin wird Schwefelsäureanhydrid geleitet, die rothe Masse mit Wasser behandelt und das darin Unlösliche durch anhaltendes Kochen mit Wasser vom Naphtalin befreit; der Rückstand tritt an kalten Weingeist Sulfonaphtalin ab, das beim freiwilligen Verdunsten der Lösung krystallisirt. — Weisse, blättrige Warzen, die bei 90° bis 95° schmelzen, zu einer gummiartigen Masse wieder erstarren, bei stärkerem Erhitzen theilweise unverändert sublimiren, nach Berzelius leicht, nach Gericke kaum löslich in kaltem Weingeist sind, von weingeistigem Kali in höherer Temperatur nicht, dagegen von rauchender Salpetersäure zersetzt werden.

Berzelius beschreibt unter dem Namen Sulfonaphtalid eine Verbindung $C_{24}H_{20}SO_2$, die zugleich mit dem Sulfonaphtalin entstehen soll und sich namentlich durch höher liegenden Schmelzpunkt und geringere Löslichkeit in Weingeist von diesem unterscheidet.

Sulfonaphtalinsäure, $\left.\begin{matrix} C_{10}H_7 \\ S''O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O + H_2O$ (Faraday, Schweigg. Journ. 47, 355 und 459. Berzelius, Ann. 28, 9. Regnault, Journ. f. prakt. Chem. 12, 99. Liebig und Wöhler, Pogg. Ann. 24, 169. Laurent, Ann. 72, 297. Kimberly, Ann. 114, 129). — In auf 100° erwärmte concentrirte Schwefelsäure wird in kleinen Portionen so lange Naphtalin eingetragen, bis nach einer halben Stunde Wasser in der Flüssigkeit einen Niederschlag von Naphtalin hervorbringt, darauf mit Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Barium neutralisirt, das Filtrat concentrirt, mit 2 Volum Weingeist vermischt, nach einigen Stunden vom abgeschiedenen disulfonaphtalinsauren Barium filtrirt, aus dem Filtrat durch Destillation der grösste Theil des Weingeistes entfernt, worauf beim Erkalten sulfonaphtalinsaures Barium herauskrystallisirt; das Salz wird mit der gerade hinreichenden Menge Schwefelsäure zersetzt und das Filtrat im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet.

Die syrupdicke Säure erstarrt nach einiger Zeit zu einer unregelmässigen Krystallmasse, die bei 85° bis 90° schmilzt und beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrt; beim Schmelzen entweicht Krystallwasser, zugleich tritt Zersetzung ein, bei 120° ist schon Naphtalin durch den Geruch wahrzunehmen und bei stärkerem Erhitzen bleibt unter Aufblähen eine voluminöse Kohle. Die Säure ist zerfliesslich, löslich in Weingeist, den flüchtigen und fetten Oelen, wenig in Aether. — Von Salpetersäure wird sie in Nitro- und Dinitrosulfonaphtalinsäure verwandelt; beim Kochen mit Kalilauge tritt keine Veränderung ein, nach dem Erhitzen mit Kalihydrat, bis sich die Masse dunkel färbt, entwickelt Salzsäure schweflige Säure. — Die Salze der Sulfonaphtalinsäure sind in Wasser und meistens auch in Alkohol löslich.

Sulfonaphtalinsaures Kalium, $2(C_{10}H_7KSO_3) + H_2O$, krystallisirt in kleinen, weissen, sehr glänzenden Blättchen. — Sulfonaphtalinsaures Barium, $2(C_{10}H_7BaSO_3) + H_2O$, schiesst aus siedendem Weingeist in grossen Schuppen an, die beim Trocknen zu einer silberglänzenden Masse zusammenkleben, erst bei 160° das Krystallwasser verlieren und auf dem Platinblech mit glänzender Flamme verbrennen. — Sulfonaphtalinsaures Blei, $C_{10}H_7PbSO_3$, gleicht dem Bariumsalz, ist aber noch leichter löslich. Wird die Lösung längere Zeit mit Bleioxyd gekocht, so setzen sich beim Erkalten krystallinische Flocken ab, $2C_{10}H_7PbSO_3 + Pb_2O$. Bei noch längerem Kochen mit Bleioxyd fällt ein weisses, fast unlösliches Pulver: $2C_{10}H_7PbSO_3 + 3Pb_2O$. — Sulfonaphtalinsaures Silber, $C_{10}H_7AgSO_3$, besteht aus glimmerartigen, leicht löslichen Blättchen, deren Lösung bei anhaltendem Kochen eine schwarze Masse abscheidet.

Sulfonaphtalinsäure-Aethyläther, $C_{10}H_7(C_2H_5)SO_3$. — Das Chlorür der Sulfonaphtalinsäure wird mit (2 Mol.) absolutem Alkohol auf 100° erwärmt, der Weingeist abdestillirt, der Rückstand in Aether gelöst und die Lösung mit Thierkohle mehrere Tage stehen gelassen, worauf sie beim Verdunsten den Aether farblos zurücklässt. — Er ist dickflüssig, wird selbst bei — 8° bis — 10° nur zähe, krystallisirt aber schon nach mehreren Tagen bei + 5° bis 12° zu warzenförmig vereinigten Blättchen, wenn bei seiner Darstellung nie über 50° erwärmt, dagegen erst nach mehreren Wochen, wenn er wie oben beschrieben dargestellt wurde; er ist unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist und Aether, zersetzt sich bei der Destillation (Kimberly).

Sulfonaphtalinchlorür, $C_{10}H_7S\Theta_2Cl$. — Trocknes sulfonaphtalinsaures Natrium (1 Mol.) wird mit Phosphorchlorid (1 Mol.) zusammengerieben, die sich stark erhitzende Masse nach dem Erkalten mit Wasser zerrieben, bis alles Chlornatrium und Phosphoroxychlorid fortgenommen sind, der Rückstand zwischen Fliesspapier getrocknet, in reinem Aether gelöst und das Chlorür durch Verdunsten der filtrirten Lösung rein gewonnen. — Weisse, rhombische, geruchlose Blätter, äusserst leicht in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff löslich, mit Alkohol den Aether bildend, bei 65° schmelzend, bei 120° sich zersetzend und wie es scheint bei der Destillation in geringer Menge unzersetzt übergehend (Kimberly).

Sulfonaphtalinamid, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_7S\Theta_2\\H\\H\end{matrix}\right\}N$. — Das Chlorür wird mit Ammoniakflüssigkeit zerrieben und die hellgelb gewordene Masse nach dem Auswaschen mit Wasser aus Weingeist umkrystallisirt. — Mikroskopische Krystalle, leicht in Aether, Alkohol, mit gelber Farbe in Ammoniak und in Essigsäure und concentrirter Salzsäure löslich, bei 90° bis 100° schmelzend und zu einer durchsichtigen Masse wieder erstarrend. Die weingeistige mit Ammoniak und salpetersaurem Silber vermischte Lösung des Amids setzt beim Verdunsten des Ammoniaks kleine Säulchen der Silberverbindung, $C_{10}H_8AgNS\Theta_2$, ab, die mit Chlorbenzoyl Benzoyl-Sulfonaphtalinamid, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_7S\Theta_2\\C_7H_5\Theta\\H\end{matrix}\right\}N$, liefert; dieses krystallisirt in kleinen Säulen und die mit Ammoniak vermischte weingeistige Lösung setzt nach Zusatz von salpetersaurem Silber beim Stehen an der Luft eine amorphe Silberverbindung, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_7S\Theta_2\\C_7H_5\Theta\\Ag\end{matrix}\right\}N$, ab, welche sich in mikroskopische Nadeln verwandelt, wenn man sie aus ihrer ammoniakalisch-weingeistigen Lösung mit wenig überschüssiger Essigsäure abscheidet und mit der Flüssigkeit auf 30° bis 40° erwärmt (Kimberly).

Zugleich mit der Sulfonaphtalinsäure bildet sich eine isomerische Säure, namentlich wenn Schwefelsäure in bedeutendem Ueberschuss angewandt und die Mischung stark erhitzt wurde; beim Neutralisiren mit kohlensaurem Barium scheidet sich ihr Bariumsalz mit dem schwefelsauren Barium aus und wird dem Niederschlage durch kochendes Wasser entzogen. — Das Bariumsalz, $C_{10}H_7BaS\Theta_3$, krystallisirt in kleinen, wasserhellen, büschelförmig vereinigten Säulen und verglimmt beim Erhitzen auf dem Platinblech wie Zunder. Die aus dem Bleisalz mit Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure bildet eine schuppig krystallisirende, an der Luft nicht feucht werdende Masse (Faraday. Berzelius).

Chlornaphtalinschwefelsäure, $C_{10}H_7ClS\Theta_3$ (Zinin, Journ. f. prakt. Chem. 33, 36). — Chlornaphtalin wird mit 2 Vol. Schwefelsäure eine Viertelstunde auf 140° erhitzt. — Weisse, butterartig krystallinische Masse, die beim Erhitzen schmilzt, sich darauf zersetzt und leicht in Wasser und Weingeist löslich ist. — Das Bariumsalz, $C_{10}H_6ClBaS\Theta_3$, besteht aus mattweissen, schwer löslichen, mikroskopischen Nadeln. — Das Blei- und Silbersalz sind schwer lösliche Niederschläge.

Bichlorsulfonaphtalinsäure, $ЄH_{10}H_6Cl_2SΘ_3$ (Zinin l. c.). — Wird aus dem Bichlornaphtalin wie die vorige Säure dargestellt, der sie auch sehr gleicht. — Das Bariumsalz, $Є_{10}H_5Cl_2BaSΘ_3$, krystallisirt in hellglänzenden, schwer löslichen kleinen Nadeln; — das Silbersalz, $Є_{10}H_5Cl_2AgSΘ_3$, in schwer löslichen, glänzenden Blättchen.

Trichlorsulfonaphtalinsäure, $Є_{10}H_5Cl_3SΘ_3$ (Laurent, Ann. 72, 298). — Trichlornaphtalin wird in der Wärme in rauchender Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Kalium neutralisirt und die sich bildende gelatinöse Masse durch Erwärmen gelöst und filtrirt; das beim Erkalten in verfilzten, langen, feinen Nadeln sich abscheidende Kaliumsalz wird nach dem Auswaschen wieder in heissem Wasser gelöst, mit essigsaurem Blei gefällt und der Niederschlag mit Schwefelsäure zersetzt. Aus dem heissen Filtrat setzt sich die Trichlorsulfonaphtalinsäure in mikroskopischen Nadeln ab, die aus kochendem Weingeist umkrystallisirt werden. Die Trichlorsulfonaphtalinsäure fällt aus vielen schwefelsauren oder salpetersauren Salzen trichlorsulfonaphtalinsaure Salze. — Das Bariumsalz, $Є_{10}H_4Cl_3BaSΘ_3$, setzt sich beim Vermischen kochender Lösungen von Chlorbarium und trisulfonaphtalinsaurem Ammonium als gallertartiger Niederschlag ab, der aus mikroskopischen Nadeln besteht.

Quadrichlorsulfonaphtalinsäure, $Є_{10}H_4Cl_4SΘ_3$ (Laurent l. c). — Das Kaliumsalz, $Є_{10}H_3Cl_4KSΘ_3$, fällt in krystallinischen Flocken, wenn Quadrichlornaphtalin in der Wärme in rauchender Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Kalium neutralisirt, zum Sieden erhitzt und filtrirt wird.

Bromsulfonaphtalinsäure, $Є_{10}H_7BrSΘ_3$ (Laurent l. c.). — Das Kaliumsalz, $Є_{10}H_6BrKSΘ_3$, wird durch Auflösen von Bromnaphtalin in erwärmter rauchender Schwefelsäure, Verdünnen der Lösung mit Wasser und Neutralisiren mit kohlensaurem Kalium erhalten; die aus der heiss filtrirten Flüssigkeit sich absetzende Krystallmasse wird in kochendem Weingeist gelöst, aus welchem das Kaliumsalz in Warzen krystallisirt. — Das Bariumsalz, $Є_{10}H_6BrBaSΘ_3$, wird beim Vermischen heisser Lösungen des Kaliumsalzes und Chlorbariums als krystallinischer Niederschlag erhalten.

Bibromsulfonaphtalinsäure, $Є_{10}H_6Br_2SΘ_3$ (Laurent l. c.). — Das Kaliumsalz, $Є_{10}H_5Br_2KSΘ_3$, wird wie das Kaliumsalz der vorigen Säure dargestellt. — Das Bariumsalz, $Є_{10}H_5BaSΘ_3$, ist ein flockiger, aus mikroskopischen Nadeln bestehender Niederschlag.

Nitrosulfonaphtalinsäure, $Є_{10}H_7(NΘ_2)SΘ_3$ (Laurent). — Sie wird sowohl durch Auflösen von Nitronaphtalin in rauchender Schwefelsäure, als auch durch Kochen der Sulfonaphtalinsäure mit Salpetersäure dargestellt. — Beim Verdunsten ihrer Lösung im Vacuum krystallisirt sie in mikroskopischen Blättchen, die in Wasser, Weingeist und Aether leicht löslich sind; Schwefelammonium scheint sie in Naphtionsäure überzuführen. — Das Bariumsalz, $Є_{10}H_6(NΘ_2)BaSΘ_3$, schiesst in krystallinischen Krusten an. — Das Calciumsalz, $2(Є_{10}H_6(NΘ_2)BaSΘ_3) + H_2Θ$, verliert bei 140° das Krystallwasser.

Binitrosulfonaphtalinsäure, $Є_{10}H_6(NΘ_2)_2SΘ_3$ (Laurent). — Sie entsteht bei längerer Behandlung der Sulfonaphtalinsäure mit Salpetersäure und bildet ein in gelben Nadeln anschiessendes Ammoniumsalz, das von Schwefelammonium in eine Nitrosäure (Nitronaphtionsäure) übergeführt wird.

Disulfonaphtalinsäure, $\left.\begin{matrix} Є_{10}H_6 \\ (SΘ_2)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} Θ_2$ (Berzelius, Ann. 28, 9.

Laurent, Ann. 72, 297). — Darstellung vergl. Sulphonaphtalinsäure. — Die aus dem Bariumsalze abgeschiedene Säure trocknet beim Verdunsten ihrer Lösung im Vacuum zu einer kalkartig anzufühlenden, blättrig krystallinischen Masse, die an der Luft Feuchtigkeit anzieht und sich färbt. — Die Salze gleichen den sulfonaphtalinsauren Salzen, sind leicht löslich in Wasser und geben in alkoholischer Lösung mit essigsaurem Blei einen Niederschlag. — Das Bariumsalz, $C_{10}H_6Ba_2S_2O_6$, setzt sich beim Verdunsten seiner Lösung in schneeweissen Krusten ab, löst sich sehr langsam in kochendem Wasser und wenig in Weingeist. — Das Bleisalz, $C_{10}H_6Pb_2S_2O_6 + 2H_2O$, gleicht dem Bariumsalz und ist vollkommen unlöslich in Weingeist.

§. 547. Cyansäure-Naphtyläther, Naphtalocyansäure, $\left.\begin{matrix}CN\\C_{10}H_7\end{matrix}\right\}O$ (Hall. Jahresber. 1858, 350. Hofmann, Ann. de Chim. et de Phys. 54, 204). — Binaphtylcarbamid wird mit Phosphorsäureanhydrid destillirt; Menaphtoximid liefert bei 260° wahrscheinlich ebenfalls diese Verbindung. — Schöne, leicht schmelzbare Krystalle, leicht in Weingeist und Aether, nicht in Wasser löslich und gegen Reagentien sich wie der Cyansäure-Phenyläther (S. 718) verhaltend.

Sulfocyansäure-Naphtyläther, Naphtalosulfocyansäure, $\left.\begin{matrix}CN\\C_{10}H_7\end{matrix}\right\}S$ (Hall. Hofmann l. c.). — Binaphtylsulfocarbamid wird mit Phosphorsäureanhydrid destillirt. — Schöne, leicht schmelzbare, eigenthümlich riechende Krystalle, die nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether löslich sind, mit Anilin Phenyl-Naphtylsulfocarbamid, mit Naphtalidin Binaphtylsulfocarbamid bilden.

§. 548. Naphtalidin, Naphtylamin, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ (Zinin, Ann. 44, 283. Piria, Ann. 78, 62. Delbos, Ann. 64, 370. Béchamp, Ann. 92, 401. Perkin, Ann. 98, 236. Schiff, Ann. 101, 90 und 299; Inauguraldiss. 1857). — Es wurde 1842 von Zinin aus Nitronaphtalin mit Schwefelammonium, später von Béchamp mit Eisenfeile und Essigsäure dargestellt, von Piria durch Zersetzen eines thionaphtamsauren Salzes mit einer Säure oder Destillation des Salzes mit Kalkhydrat und endlich von Schlagdenhaufen durch Erhitzen des Nitronaphtalins mit Schwefelkohlenstoff im zugeschmolzenen Rohr auf 160° gewonnen.

Eine weingeistige Lösung von Nitronaphtalin wird auf bekannte Weise mit Schwefelammonium reducirt und entweder die weingeistige Lösung mit Schwefelsäure vermischt, wodurch Schwefel und schwefelsaures Ammonium abgeschieden werden, und aus der überstehenden Flüssigkeit mit mehr Schwefelsäure schwefelsaures Naphtalidin gefällt, aus dem durch Umkrystallisiren und Zersetzen mit Ammoniak reines Naphtalidin gewonnen wird; oder der Weingeist so weit abdestillirt, bis sich zwei Schichten bilden, deren untere — unreines Naphtalidin — destillirt wird. — In einer geräumigen Retorte wird ein Gemenge von Nitronaphtalin (1 Th.) und Eisenfeile (1½ Th.) mit soviel gewöhnlicher Essigsäure übergossen, dass es bedeckt ist, dann bis zum Schmelzen des Nitronaphtalins erwärmt, sobald die Reaction beginnt das Feuer entfernt und wenn kein Uebersteigen mehr zu befürchten ist durch sehr starkes Feuer das Naphtalidin über-

destillirt, welches nach einer der vorhin beschriebenen Methoden gereinigt wird. — Dem Naphtalidin ist häufig noch Phtalidin beigemengt, welche man durch Umwandlung in das schwefelsaure Salz und Umkrystallisiren, wobei das schwerer lösliche schwefelsaure Naphtalidin zuerst anschiesst, von einander trennt.

Das Naphtalidin erscheint aus einem Salze mit Ammoniak abgeschieden in feinen, flachen Nadeln, sublimirt in sehr gelinder Wärme in langen Nadeln, beim Aufbewahren in einem verschlossenen Gefässe in dünnen Blättchen, schmilzt bei 50°, destillirt bei etwa 300° unzersetzt und die blassgelbe Flüssigkeit erstarrt bei 0° zu einer gelblichweissen Krystallmasse; es riecht eigenthümlich unangenehm, schmeckt beissend bitter, lösst sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol und Aether und reagirt nicht alkalisch. — Das Naphtalidin färbt sich an der Luft violett, das sublimirte nur sehr langsam und lässt sich vor Luft und Sonnenlicht geschützt Jahre lang unverändert aufbewahren. Die Salze des Naphtalidins sind weiss meistens krystallisirbar, färben sich an der Luft violett, wahrscheinlich durch Sauerstoffaufnahme, färben Fichtenholz noch intensiver gelb als Anilin und ihre Lösungen geben mit den meisten oxydirenden Körpern — Eisenchlorid, salpetersaurem Silber, Goldchlorid — einen azurblauen, bald purpurfarben werdenden Niederschlag (Oxynaphtalidin).

Salzsaures Naphtalidin, $C_{10}H_9N, HCl$. Es krystallisirt aus Wasser in Nadeln, aus Weingeist in glänzenden Schüppchen, sublimirt bei 200° ohne Zersetzung in schneeartigen Krystallflocken, löst sich ziemlich leicht in Wasser, noch leichter in Weingeist und Aether. — In Platinchlorid scheidet die weingeistige Lösung ein bräunlich gelbes Pulver ab, das sich in Wasser, Weingeist und Aether schwer löst. — Salpetersaures Naphtalidin krystallisirt in kleinen glänzenden Schuppen. — Schwefelsaures Naphtalidin, $2(C_{10}H_9N), SH_2O_4$. Weisse, silberglänzende Schüppchen, die bei 100° zu einem leichten, matten Pulver zerfallen, in höherer Temperatur schmelzen und sich zersetzen, in kaltem Wasser und Weingeist schwer, in kochendem Weingeist ziemlich leicht löslich sind. — Oxalsaures Naphtalidin. Neutrales, $2(C_{10}H_9N), C_2H_2O_4$. Es besteht aus silberglänzenden, sternförmig vereinigten Blättchen, schmilzt beim Erhitzen in der Retorte und liefert Wasser, gleiche Volume Kohlenoxyd und Kohlensäure, Naphtalin und Carbonaphtalid. — Saures, $C_{10}H_9N, C_2H_2O_4$. Matte, weisse Warzen. Nach vollständigem Trocknen schmilzt es beim Erhitzen bei etwa 200°, entwickelt dann Wasser, 2 Vol. Kohlensäure und 1 Vol. Kohlenoxyd und nach vollständigem Schmelzen besteht der Rückstand aus Oxanaphtalid und Carbonaphtalid (Zinin, Ann. 108, 228). Nach Delbos besteht der Rückstand aus Carbonaphtalid.

Das Naphtalidin giebt wie seine Salze mit den meisten Oxydationsmitteln einen azurblauen, bald purpurfarbig werdenden Niederschlag (Naphtamein, Oxynaphtalidin). — Trocknes Naphtalidin wird nur im geschmolzenen Zustande von Chlor angegriffen und in salzsaures Salz und ein Harz verwandelt; die wässrige Lösung des salzsauren Naphtalidins färbt sich mit Chlor violett, scheidet ein braunes Harz und bei freiwilligem Verdunsten lange, gelbe Nadeln ab. — Wird salzsaures Naphtalidin mit salpetrigsaurem Kalium zusammengebracht, so bildet sich unter Stickgasentwickelung ein braunes, in Wasser unlösliches Pulver, das an Weingeist oder Aether eine in murexydähnlichen Krystallen anschiessende Substanz, Nitrosonaphtylin, abgiebt (Church und Perkin, Jahresber. 1856, 608), während eine humusartige Substanz,

Naphtulmin, $C_{10}H_6O_2$, zurückbleibt, die sich in concentrirter Schwefelsäure mit indigblauer Farbe löst und von Wasser unverändert gefällt wird (Schützenberger und Willm, Journ. f. prakt. Chem. 74, 75). — Nach Ganahl und Chiozza (Ann. 99, 240) entwickelt sich beim Einleiten von salpetriger Säure in ein Gemenge von Wasser oder Naphtalidin, oder besser in mit Wasser befeuchtetes salpetersaures Naphtalidin Stickgas; erhitzt man in letzterem Falle bis zum Kochen, wenn die ganze Masse gelblichbraun geworden ist, so tritt lebhafte Gasentwickelung ein, die noch einige Stunden nach dem Erkalten fortdauert, und es hat sich ein braunes Pulver gebildet, das mit Wasser gewaschen in siedendem Alkohol gelöst, daraus durch Wasser gefällt und wiederholt aus siedendem Alkohol umkrystallisirt wird. Es besteht dann aus mikroskopischen gelben Blättchen, ist löslich in Aether, sublimirbar, zusammengesetzt $C_9H_6N_2O_4$, besitzt die Eigenschaften einer Säure und bildet mit Ammonium ein leicht lösliches, mit Kalium, Natrium, Barium, Blei und Silber ($C_9H_5AgN_2O_4$) schwer lösliche, citronengelbe Salze. — Concentrirte Salpetersäure, besonders wenn sie salpetrige Säure enthält, verwandelt das Naphtalidin ebenfalls in ein braunes Pulver, welches an Weingeist Nitrosonaphtylin abgiebt.

Naphtalidin löst sich in einer Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure unter lebhafter Reaction mit grüner Farbe und Wasser fällt gelbrothe, in Weingeist und Schwefelsäure und Kali lösliche Flocken, die vielleicht Nitronaphtalidin sind und welche von Eisen und Essigsäure in eine dem Seminaphtalidin gleichende Substanz verwandelt werden (Schiff).

Wird in die Lösung des Naphtalidins in wasserfreiem Aether Cyansäure geleitet, so setzen sich beim Verdunsten Blättchen von Naphtylharnstoff ab; zuweilen, vielleicht wenn der Aether wasserhaltig ist, entsteht eine rothe Lösung, die beim Verdunsten einen purpurfarbenen Syrup hinterlässt, der durch Säuren violett, durch Alkalien wieder roth wird. Naphtylharnstoff entsteht nicht, wenn Lösungen von schwefelsaurem Naphtalidin und cyansaurem Kalium abgedampft werden, sondern es bleibt beim Abdampfen Harnstoff, Naphtalidin und schwefelsaures Kalium (Schiff).

Bei mehrstündigem Erhitzen des Naphtalidins mit Schwefelkohlenstoff im zugeschmolzenen Rohr, oder bei Digestion der weingeistigen Lösung mit Schwefelkohlenstoff entsteht Sulfocarbonaphtalid (Laurent. Delbos. Schiff).

Die weingeistige Lösung des Naphtalidins liefert mit Senföl Allyl-Naphtylsulfocarbamid (Zinin). Mit Sulfocyanphenyl wird das Naphtalidin fast sogleich fest unter Bildung von Phenyl-Naphtylsulfocarbamid (Hofmann). Phosphoroxychlorid und Naphtalidin bilden beim Erwärmen im Wasserbade salzsaures Naphtalidin und eine gefärbte, leicht zersetzbare Substanz, vielleicht Trinaphtylphosphamid (Schiff).

Gegen Chlorcyan verhält sich das Naphtalidin dem Anilin ähnlich; verfährt man wie bei der Darstellung des Melanilins, indem man trocknes Chlorcyan mit geschmolzenem Naphtalidin zusammenbringt,

so entsteht eine salzsaures Menaphtalidin enthaltende harzige Masse (Perkin).

Mit Jodmethyl bildet das Naphtalidin eine schmierige, nicht krystallisirende Masse; bringt man es aber mit Jodäthyl zusammen oder lässt es mit Bromäthyl vierzehn Tage bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung, oder erwärmt einige Stunden auf 40° bis 50°, so bildet sich bromwasserstoffsaures Aethylnaphtalidin. — Dasselbe, $\left.\begin{matrix} C_{10}H_7 \\ C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N,HBr$, krystallisirt in blass rosenrothen, concentrisch gruppirten kleinen Nadeln, die wenig in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser, Weingeist und Aether löslich sind und die auf Zusatz von Kali nicht Aethylnaphtalidin, sondern Naphtalidin abscheiden, indem wahrscheinlich zu gleicher Zeit Weingeist entsteht (Schiff).

§. 549. Oxynaphtalidin, $C_{10}H_9NO$ $\left[\left.\begin{matrix} C_{10}H_7 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} NO\right]$ (Piria, Ann. 78, 31. Schiff, Ann. 101, 92). — Es bildet sich bei Einwirkung oxydirender Substanzen auf Naphtalidin und wird leicht dargestellt durch tropfenweisen Zusatz von Eisenchlorid zu einer Lösung des salzsauren Naphtalidins in verdünntem Weingeist, Sammeln des Niederschlags nach einigen Stunden, Waschen desselben mit Wasser und Weingeist und Trocknen im Vacuum. — Es ist ein purpurfarbenes, leichtes, amorphes Pulver, das beim Erwärmen im feuchten Zustande dem Jod ähnlich riecht, sich nicht in Wasser, kaum in Weingeist, leicht mit Purpurfarbe in Aether, mit violetter Farbe in concentrirter Essigsäure, mit indigblauer Farbe in concentrirter Schwefelsäure löst und daraus durch Wasser unverändert abgeschieden wird, unlöslich in den Alkalien ist und beim Erhitzen schmilzt und sich leicht zersetzt. — Mit Säuren und Basen geht es keine Verbindungen ein.

Nitrosonaphtylin, $C_{10}H_8N_2O$ (Church und Perkin, Jahresber. 1856, 607). — Es wird sowohl durch Reduction des Binitronaphtalins mit Wasserstoff im Entstehungsmoment:

$$C_{10}H_6(NO_2)_2 + 4H_2 = C_{10}H_8N_2O + 3H_2O,$$

als auch aus Naphtalidin mit salpetriger Säure erhalten:

$$C_{10}H_9N + NHO_2 = C_{10}H_8N_2O + H_2O.$$

Zu salzsaurem Naphtalidin wird salpetrigsaures Kalium gefügt, der Niederschlag mit Wasser gewaschen, getrocknet, mit Weingeist ausgezogen und die Lösung langsam verdunstet. — Kleine, dem Murexyd gleichende Krystalle, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, löslich in Aether und in Weingeist mit intensiv rother Farbe, welche durch Säuren in Violett übergeht, durch Alkalien wieder hergestellt wird; die weingeistige Lösung zersetzt sich allmälig. Beim Erhitzen schmilzt das Nitrosonaphtylin und sublimirt theilweise unzersetzt; in rauchender Schwefelsäure löst es sich mit blauer Farbe; von Salpetersäure wird es zersetzt und bei anhaltender Einwirkung des Wasserstoffs im Entstehungsmomente verschwindet die Farbe.

Ninaphtalidin, Ninaphtylamin, $C_{10}H_8N_2O$ $\left(\begin{matrix} C_{10}H_6(NO) \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$; vergl. Nitrosophenylin S. 786) (Wood und Hofmann, Ann. 113, 96). — Durch eine kochende Lösung von Binitronaphtalin in schwach alkoholischem Ammoniak wird zwei bis drei Stunden Schwefelwasserstoff geleitet, der Rückstand nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure zum Sieden erhitzt und die beim Erkalten des Filtrats sich abscheidenden gelbbraunen Krystalle durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt; dieses schwefelsaure Salz wird mit Ammoniak übergossen, mit kaltem Wasser das abgeschiedene Ninaphtalidin gewaschen und aus Wasser umkrystallisirt. — Dunkelcarminrothe, nadelförmige Krystalle, die zu einem flockigen Aggregat verfilzt sind, bei 100° sich etwas zersetzen, schwer in kochendem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether löslich sind.

Schwefelsaures Ninaphtalidin, $2(C_{10}H_8N_2O), SH_2O_4$, bildet weisse Schuppen, die sich beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Abscheidung der Base zersetzen. — Salzsaures Ninaphtalidin, $C_{10}H_8N_2O, HCl$, bildet nadelförmige Krystalle und liefert mit Platinchlorid eine ziemlich lösliche, in gelbbraunen Nadeln krystallisirende Verbindung, $C_{10}H_8N_2O, HCl, PtCl_2$.

§. 550. Menaphtalidin, Menaphtylamin, $C_{21}H_{17}N_3$ $\left(\begin{matrix} CN \\ (C_{10}H_7)_2 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_2$? vergl. §. 401) (Perkin, Ann. 98, 236). — In Glasröhren vertheiltes Naphtalidin wird bis zum Schmelzen erhitzt und mittelst eines Aspirators Chlorcyan hindurchgesogen, wobei man durch sorgfältiges Erwärmen die Masse immer flüssig erhält. Das harzige, vorzugsweise aus salzsaurem Menaphtalidin bestehende Product wird mit einer reichlichen Menge Wasser ausgekocht, aus dem Filtrat mit Kali oder Ammoniak die Base gefällt und diese nach dem Waschen mit Wasser aus Weingeist umkrystallisirt. — Kleine, weisse Nadeln, die sich an der Luft färben, fast unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist und Aether sind, keinen Geruch und bitteren Geschmack besitzen, bei etwa 200° schmelzen und bei 260° sich zersetzen, wobei reines Naphtalidin überdestillirt und eine braune Masse in der Retorte bleibt. — Rauchende Salpetersäure erzeugt eine Reihe von Substitutionsproducten; Chromsäure wirkt langsam ein; beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure scheint eine Sulfosäure zu entstehen, deren Bleisalz löslich ist, sich aber beim Abdampfen der Lösung zersetzt; mit Chlor, Brom und Jod scheinen neutrale Verbindungen zu entstehen. Die weingeistige oder ätherische Lösung des Menaphtalidins färbt sich beim Einleiten von Cyangas gelb, später roth, giebt aber keinen Niederschlag; wird Cyangas in Aether geleitet, in welchem Menaphtalidin suspendirt ist, so löst es sich und nach einiger Zeit fällt krystallinisches Cyanmenaphtalidin: $C_{23}H_{17}N_5$. — Das Menaphtalidin bläut geröthetes Lackmuspapier, bildet mit den Säuren schwer lösliche, theils amorphe Salze, die aus ihren Lösungen durch Säuren und Salze gefällt werden.

Salzsaures Menaphtalidin, $C_{21}H_{17}N_3, HCl$. Weisse, amorphe, an der Luft sich röthende Verbindung, wenig in Wasser, leicht in Weingeist und Aether löslich und beim Erhitzen salzsaures Naphtalidin liefernd. Die weingeistige Lösung giebt mit einer weingeistigen Platinchloridlösung ver-

mischt kleine gelbe Schuppen: $C_{21}H_{17}N_3, HCl, PtCl_2$. — Salpetersaures Menaphtalidin krystallisirt in kleinen, weissen Säulen, die wenig in Wasser, leicht in Weingeist und Aether löslich sind.

Cyanmenaphtalidin, $C_{23}H_{17}N_5$, krystallisirt schwierig, ist gelb gefärbt, wenig löslich in Weingeist und Aether, unlöslich in Wasser. Es löst sich leicht in Säuren und wird durch Alkalien aus diesen Lösungen wieder unverändert gefällt; lässt man aber die saure Lösung einige Augenblicke stehen, so scheidet sich gelbes Menaphtoximid aus:

$$C_{23}H_{17}N_5 + 2H_2O + 2HCl = \underset{\text{Menaphtoximid.}}{C_{23}H_{15}N_3O_2} + 2NH_4Cl.$$

Das Menaphtoximid besteht aus kleinen, gelben Schuppen, die sich nicht in Wasser, wenig in Weingeist und Aether lösen; es wird von Säuren und Alkalien in Oxalsäure und Menaphtalin verwandelt, schmilzt bei 245° und stösst bei 260° stark riechende Dämpfe aus, welche wahrscheinlich Naphtalocyansäure sind.

Naphtalide.

§. 551. Formonaphtalid, $\left.\begin{matrix} CHO \\ C_{10}H_7 \\ H \end{matrix}\right\} N$ (Zinin, Ann. 108, 228). — Gut getrocknetes, saures oxalsaures Naphtalidin wird in einer Retorte vorsichtig und allmälig auf 200° erhitzt, bei welcher Temperatur es schmilzt, Wasser, Kohlensäure und Kohlenoxyd entwickelt; nach völligem Schmelzen lässt man erkalten und zieht die strahlig krystallinische Masse mit Weingeist aus, welcher Formonaphtalid löst, Oxanaphtalid ungelöst lässt.

Das Formonaphtalid krystallisirt aus siedendem Wasser in langen, seideglänzenden Nadeln, die sich an der Luft röthlich färben, löst sich leicht in Weingeist, schmilzt bei 102°, destillirt unverändert und zersetzt sich mit Säuren und Alkalien leicht in Ameisensäure und Naphtalidin.

Naphtylcarbamid, Naphtylharnstoff, $\left.\begin{matrix} CO \\ (C_{10}H_7) \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_2$ (Schiff, Ann. 101, 90). — In die ätherische Lösung des Naphtalidins wird Cyansäure geleitet. — Gelbliche, glänzende Blättchen, oder beim Verdunsten der weingeistigen Lösung platte Nadeln, kaum in Wasser, wenig in Aether, leicht in Weingeist löslich; Säuren bewirken Zersetzung, Salpetersäure färbt die Lösung unter Gasentwickelung roth, Oxalsäure mit der concentrirten weingeistigen Lösung vermischt giebt eine krystallinische Verbindung.

Binaphtylcarbamid, Binaphtylharnstoff, $\left.\begin{matrix} CO \\ (C_{10}H_7)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$ (Delbos, Ann. 64, 370. Zinin, Ann. 108, 228). — Das Oxanaphtalid giebt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder bei der Destillation unter Kohlenoxydentwickelung diese Verbindung, die daher auch aus dem oxalsauren Naphtalidin beim Erhitzen erhalten wird. Das Binaphtylsulfocarbamid liefert sie beim

Kochen mit weingeistigem Kali. — Es ist eine leichte, weisse, seideartige Masse, die sich an der Luft schnell röthet, unlöslich in Wasser, wenig löslich in kochendem Weingeist ist und sich daraus als weisses, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Pulver absetzt. Bei 300⁰ destillirt es unter theilweiser Zersetzung; bei der Destillation mit Phosphorsäureanhydrid tritt etwas Naphtalocyansäure auf; verdünnte Säuren lassen es unverändert und weingeistiges Kali löst es unzersetzt. Bei gelindem Erhitzen mit Schwefelsäure entweicht Kohlensäure und Wasser fällt eine mit der Naphtionsäure isomerische oder identische Verbindung.

Binaphtylsulfocarbamid, $\left.\begin{matrix} CS \\ (C_{10}H_7)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$ (Delbos, Ann. 64, 370). — Aus der mit Schwefelkohlenstoff vermischten Lösung des Naphtalidins in absolutem Weingeist setzt es sich nach ein bis zwei Tagen in weissen Krystallmassen ab. — In Wasser, Weingeist und Schwefelkohlenstoff unlösliche schneeweisse Krystallmasse oder kleine, glänzende Säulen, wird bei trockner Destillation unter Bildung von Naphtalidin zersetzt, giebt mit Phosphorsäureanhydrid destillirt Naphtalosulfocyansäure, wird von verdünnten Säuren nicht verändert, von weingeistigem Kali in Binaphtylcarbamid verwandelt.

Allyl-Naphtylsulfocarbamid, $\left.\begin{matrix} CS \\ (C_3H_5)(C_{10}H_7) \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$ (Zinin, Ann. 84, 346). — Senföl (30 Th.) wird zu einer Lösung des Naphtalidins (43 Th.) in (dem achtfachen) Weingeist von 90 Proc. gefügt, worauf sich nach einiger Zeit der grösste Theil der Verbindung und der Rest beim Abdampfen der Mutterlauge abscheidet. — Zu Halbkugeln vereinigte, strahlenförmige Krystalle, die nicht in Wasser, wenig in Aether und kaltem Weingeist, leichter in kochendem Weingeist löslich sind, bei 130⁰ schmelzen, zu einer körnig krystallinischen Masse wieder erstarren und bei vorsichtigem Erhitzen fast unzersetzt überdestillirt werden können. Salpetersäure zersetzt sie beim Kochen und Wasser fällt, wenn keine rothen Dämpfe mehr entweichen, ein orangegelbes Pulver. Beim Behandeln mit Bleioxydhydrat tritt der Schwefel aus und es entsteht eine aus heissem Weingeist in weissen, seideglänzenden Körnern anschiessende Substanz.

Phenyl-Naphtylsulfocarbamid, $\left.\begin{matrix} CS \\ (C_{10}H_7)(C_6H_5) \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$ (Hofmann, Ann. de Chim. et de Phys. 1858, 54, 204). — Naphtalin und Sulfocyansäure-Phenyläther oder Anilin und Sulfocyansäure-Naphtyläther vereinigen sich zu dieser Verbindung. — In Alkohol und Aether sehr schwer lösliche Blättchen.

Binaphtyloxamid, $\left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ (C_{10}H_7)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$ (Zinin, Ann. 108, 228). — Es entsteht beim Erhitzen des oxalsauren Naphtalins zugleich mit dem Formonaph

talid (siehe dieses). — Kleine Schüppchen, die sich nicht in Wasser, schwer in kochendem Weingeist lösen, bei etwa 200° schmelzen, beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder bei trockner Destillation unter Entwickelung von Kohlenoxyd in Binaphtylcarbamid übergehen, von verdünnter Kalilauge und von Säuren nur wenig angegriffen werden, sich aber beim Kochen mit weingeistiger Kalilauge oder concentrirtem wässrigem Kali in Oxalsäure und Naphtalin verwandeln.

§. 552. Naphtionsäure und Thionaphtamsäure, $\mathrm{C_{10}H_9NSO_3}$ (Piria, Ann. 78, 31). — Beide Säuren entstehen etwa in gleicher Menge beim Kochen des Nitronaphtalins mit schwefligsaurem Ammonium. Die Naphtionsäure besitzt ein Analogon in der Thiotoluolsäure (S. 793), man kann ihr daher die rationelle Formel $\left.\begin{matrix}\mathrm{C_{10}H_7}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{N} \atop \left.\begin{matrix}\mathrm{SO_2}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}$ geben; die isomerische Thionaphtamsäure lässt sich nicht isoliren, sondern zerfällt beim Versuch sie aus den Salzen mit einer anderen Säure abzuscheiden sogleich in Schwefelsäure und Naphtalidin:

$$\mathrm{C_{10}H_9NSO_3 + H_2O = C_{10}H_9N + SH_2O_4}.$$

Nitronaphtalin (1 Th.) wird in der Wärme in Weingeist (5 Th.) gelöst und unter fortwährendem Erwärmen eine wässrige Lösung (5 Th.) des schwefligsauren Ammoniums von 1,24 spec. Gew. hinzugefügt; unter fortdauerndem gelindem Sieden setzen sich leicht Krusten von saurem schwefligsaurem Ammonium ab, was durch Zusatz von gepulvertem kohlensaurem Ammonium möglichst verhindert werden muss, weil in der sauer reagirenden Flüssigkeit sich Harze bilden. Nach achtstündigem Kochen ist die Zersetzung beendigt, wenn ein Tropfen der Flüssigkeit in Wasser keine Trübung mehr hervorbringt; die obere weingeistige Lösung der Zersetzungsproducte des Nitronaphtalins wird von der unteren wässrigen Lösung, welche schwefelsaures und schwefligsaures Ammonium enthält, abgegossen, über freiem Feuer zur öligen Consistenz eingedampft, 24 Stunden an einem kühlen Orte stehen gelassen, die Mutterlauge von der blätterigen Krystallmasse — thionaphtamsaures Ammonium — abgegossen, auf 100° erwärmt und mit überschüssiger Salzsäure vermischt, welche Naphtionsäure fällt.

Naphtionsäure, $\mathrm{2(C_{10}H_9NSO_3) + H_2O}$. — Die rohe Säure wird durch Waschen mit Wasser und Weingeist, Umwandlung in das Kalium- oder Calciumsalz, Umkrystallisiren dieser Salze und Zerzetzen derselben mit Salzsäure rein erhalten. — Die Naphtionsäure scheidet sich auf Zusatz einer Säure zur heissen Lösung eines ihrer Salze in kleinen, leichten, seideglänzenden Krystallen ab, ist ohne Geruch und Geschmack, löst sich leicht in kochendem Wasser, in 2000 Th. kaltem Wasser, kaum in Weingeist; verliert bei 100° das Krystallwasser und verbrennt beim Erhitzen auf dem Platinblech, dabei schweflige Säure und einen nach Bittermandelöl riechenden Dampf entwickelnd. — Die feuchte Naphtionsäure verändert sich leicht an der Luft und scheidet beim Behandeln mit concentrirter Salpetersäure, Chlor, chromsaurem Kalium und Schwefelsäure ein braunes Harz ab; von Salzsäure und concentrirter Natronlauge wird sie nicht verändert, von concentrirter Schwefelsäure gelöst und erst bei 220° von derselben zersetzt.

Die Salze der Naphtionsäure sind schwierig farblos zu erhalten, am leichtesten durch Umkrystallisiren aus schwachem Weingeist vor Licht geschützt; ihre Lösungen geben mit Eisenchlorid einen ziegelrothen, mit salpetersaurem Silber einen weissen, mit essigsaurem Blei und Chlorbarium keinen Niederschlag.

Naphtionsaures Ammonium krystallisirt schwierig. — Naphtionsaures Kalium, $C_{10}H_8KNSO_3$, bildet kleine, glimmerartige, leicht in Alkohol und Wasser lösliche Blättchen. — Naphtionsaures Natrium, $C_{10}H_8NaNSO_3 + 4H_2O$, krystallisirt aus verdünntem Weingeist in grossen, durchsichtigen Säulen, löst sich leicht in Wasser und Weingeist und wird aus der wässrigen Lösung durch fixe Alkalien vollständig gefällt. — Naphtionsaures Barium scheidet sich in der Wärme aus concentrirter Lösung in glimmerartigen Blättchen, aus verdünnten Lösungen nach dem Erkalten in grossen, durchsichtigen, schnell verwitternden Blättern ab. — Naphtionsaures Blei setzt sich in rothen, concentrisch gruppirten Nadeln ab und ist wenig löslich in Wasser; die wässrige Lösung färbt sich beim Kochen roth und krystallisirt dann nicht mehr. — Naphtionsaures Silber, $C_{10}H_8AgNSO_3 + H_2O$, ist ein weisser, käsiger Niederschlag, der sich zuweilen in schwere, diamantglänzende, körnige Krystalle verwandelt und in heissem Wasser etwas löslich ist.

Thionaphtamsäure. — Die Salze krystallisiren in grossen, röthlichen Blättern, deren Lösungen an der Luft schnell braunroth werden. — Thionaphtamsaures Ammonium besteht aus kleinen, in Wasser und Weingeist leicht löslichen, glimmerartigen Blättchen. — Thionaphtamsaures Kalium, $C_{10}H_8KNSO_3$, krystallisirt in perlglänzenden Blättern aus einer mit überschüssigem kohlensaurem Kalium gekochten Lösung des Ammoniumsalzes, ist leicht in Wasser, kaum in Weingeist und den Lösungen der Alkalien und kohlensauren Alkalien auflöslich. — Thionaphtamsaures Barium, $2(C_{10}H_8BaNSO_3) + 3H_2O$, setzt sich in Blättchen aus den heiss gemischten Lösungen des Kaliumsalzes und Chlorbarium ab. — Thionaphtamsaures Blei ist ein in Wasser wenig lösliches Krystallpulver.

§. 553. Seminaphtalidin, Azonaphtylamin, Naphtylendiamin, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_6\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$ (Zinin, Ann. 52, 362; 85, 329). — In die weingeistige mit Ammoniak gesättigte Lösung des Binitronaphtalins wird so lange Schwefelwasserstoff geleitet, bis sie braungelb geworden ist, dann der Weingeist abdestillirt, bis sich kein Schwefel mehr abscheidet, der Rückstand mehreremal mit Wasser ausgekocht und die aus dem (vor der Luft geschützten) Filtrat sich absetzenden kupferrothen Nadeln so oft aus Wasser und Weingeist umkrystallisirt, bis sie farblos geworden sind. — Lange, glänzende Nadeln, schwer in Wasser, leichter in Alkohol und Aether löslich, bei 160° schmelzend und in geringer Menge sublimirend, über 200° kochend und theilweise unzersetzt sublimirend und destillirend. — Die Lösungen des Seminaphtalidins in Wasser, Weingeist oder Aether setzen an der Luft ein braunes Pulver ab; ähnliche braune Zersetzungsproducte werden mit Salpetersäure, Chlor und Salzsäure und chlorsaurem Kalium erhalten. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das trockne Seminaphtalidin mit violetter Farbe und auf Zusatz von Wasser erstarrt die Lösung zu einer röthlich-weissen Krystallmasse.

Salzsaures Seminaphtalidin, $C_{10}H_{10}N_2, 2HCl$. Die weingeistige Lösung des Seminaphtalidins setzt auf Zusatz von Salzsäure silberglänzende

Blättchen ab, die sich schwer in Wasser und Weingeist lösen, im trocknen Zustande unveränderlich sind, im feuchten sich rasch färben. Mit Platinchlorid giebt es ein gelblichbraunes, schwer lösliches Pulver: $C_{10}H_{10}N_2,2HCl,2PtCl_2$. — Schwefelsaures Seminaphtalidin, $C_{10}H_{10}N_2,SH_2O_4$. Wie das vorige Salz dargestellt bildet es kleine, weisse Schuppen, die sich schwer und unter theilweiser Zersetzung in Weingeist und Wasser lösen.

§. 554. Chloroxynaphtalinsäure, $C_{10}H_5ClO_3$ (Laurent, Ann. 35, 292. Wolff und Strecker, Ann. 75, 14). — Das Chlornaphtalinbichlorür (S. 1051) wird mit Salpetersäure gekocht, bis es in ein gelbes, beim Erkalten sehr dickes Oel verwandelt ist, welches beim Mischen mit Aether gelbes Chloroxynaphtalinchlorür abscheidet; dieses wird mit weingeistigem Kali gekocht und die Lösung nach dem Verdünnen mit Wasser mit einer Säure neutralisirt, worauf die Chloroxynaphtalinsäure herauskrystallisirt. — Gelbe, durchsichtige, lange feine Nadeln, die sich nicht in Wasser, schwer in kochendem Weingeist und Aether lösen, bei ungefähr 200⁰ schmelzen, beim Erkalten wieder in Blättern krystallisiren und sich unzersetzt verflüchtigen. Die Chloroxynaphtalinsäure löst sich in Schwefelsäure und wird durch Wasser wieder gefällt, zerlegt sich beim Kochen mit Salpetersäure in Oxalsäure, Phtalsäure (oder Chlorphtalsäure?) und Salzsäure und wird weder durch Natriumamalgam noch den elektrischen Strom in Alizarin verwandelt. Die Chloroxynaphtalinsäure ist einbasisch und bildet gelbe bis carminroth gefärbte, meistens in Wasser kaum lösliche Salze, die bei trockner Destillation eine krystallinische Substanz liefern und ein Chlormetall und Kohle hinterlassen.

Das Ammoniumsalz krystallisirt in rothen Nadeln. — Das Kaliumsalz, $2(C_{10}H_4KClO_3) + H_2O$, schiesst in strahlig vereinigten rothen Nadeln an. — Das Bariumsalz, $C_{10}H_4BaClO_3$, ist ein aus feinen, orangefarbenen Nadeln bestehender Niederschlag. — Das Bleisalz ist ein gelber, das Silbersalz ein blutrother Niederschlag.

Chloroxynaphtalinchlorür, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_4ClO_2\\Cl\end{matrix}\right\}$ (Laurent l. c.). Darstellung siehe oben. — Aus heissem Weingeist krystallisirt es in glänzenden, gelben Nadeln, löst sich nicht in Wasser, wenig in Weingeist und Aether, schmilzt bei 98⁰, sublimirt in höherer Temperatur in Tafeln, wird durch kochende Salpetersäure in Phtalsäure, durch weingeistiges Kali in Chlorkalium und chloroxynaphtalinsaures Kalium verwandelt.

Perchloroxynaphtalinsäure, $C_{10}HCl_5O_3$ (Laurent, Compt. rend. 16, 861). — Sexchlornaphtalin (S. 1055) wird mehrere Tage mit Salpetersäure gekocht, das sich bildende gelbe Harz mit Wasser gewaschen, zerrieben, mit Aether ausgezogen und der Rückstand in kochendem Steinöl gelöst, woraus Perchloroxynaphtalinchlorür beim Erkalten herauskrystallisirt. Dieses wird mit Kali behandelt und mit einer Säure die Perchloroxynaphtalinsäure abgeschieden, welche man durch Umkrystallisiren aus Weingeist oder Aether reinigt. — Sie ist gelb und krystallinisch und giebt mit heissem weingeistigem Kali oder Ammoniak rothe krystallinische Salze.

Perchloroxynaphtalinchlorür, $\left.\begin{matrix}C_{10}Cl_5O_2\\Cl\end{matrix}\right\}$ (Laurent l. c.). Darstellung siehe oben. — Leichte, gelbe, glänzende Blättchen, unlöslich in Wasser und Weingeist, wenig löslich in kochendem Aether, mehr

in kochendem Steinöl, in ziemlich hoher Temperatur schmelzend und sich dann grösstentheils unzersetzt verflüchtigend.

§. 555. Alizarin, $Є_{10}H_6Ѳ_3 + 2H_2Ѳ$. — Es ist ein Zersetzungsproduct der Ruberythrinsäure oder des Rubians (§. 343) und wurde zuerst von Colin und Robiquet (Berz. Jahresber. 7, 265) aus dem Krapp in Krystallen erhalten. Untersuchungen des Alizarins sind ausgeführt von Runge (Journ. f. prakt. Chem. 5, 374), Robiquet (Ann. 20, 196. Journ. f. prakt. Chem. 6, 130), Schiel (Ann. 60, 74), Higgin (Journ. f. prakt. Chem. 46, 1), Schunck (Ann. 66, 174; 81, 344), Debus (Ann. 66, 351), Wolff und Strecker (Ann. 75, 20) und Rochleder (Ann. 80, 321; 82, 205). — Die Darstellung des Alizarins zugleich mit dem im Krapp vorkommenden Purpurin geschieht nach Runge (l. c.) folgendermassen: 4 Pfund gröblich zerschnittene Krappwurzel wird sechs Mal, jedesmal 12 Stunden lang mit frischem Wasser eingeweicht und ausgewaschen, die weich gewordene Wurzel zum Brei gestampft, mit 12 Pfund Alaun und 70 Pfund Wasser 1 Stunde gekocht, die Flüssigkeit abgeseiht und der Rückstand nochmals mit 6 Pfund Alaun und 70 Pfund Wasser eine halbe Stunde gekocht. Die vereinigten Auszüge werden 4 Tage stehen gelassen, während welcher Zeit sich unreines Alizarin als braunrother Niederschlag abgesetzt hat und die klare, dunkel rosafarben gewordene Flüssigkeit nur noch Purpurin enthält. Das Purpurin fällt man aus dieser Lösung mit einer Mischung von 3 Pfund Schwefelsäure und 9 Pfund Wasser, sammelt den Niederschlag nach einigen Tagen, wäscht ihn mit Wasser, kocht ihn mit verdünnter Salzsäure aus und reinigt durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Weingeist und Aether. — Nach Debus enthält dieses Purpurin noch andere Farbstoffe, welche in Lösung bleiben, wenn man die weingeistige Lösung mit Zinkoxyd schüttelt, während Purpurin vom Zinkoxyd gefällt wird.

Das Alizarin wird aus dem Niederschlage gewonnen, der sich bei mehrtägigem Stehen der Alaunlösung abgesetzt hat: er wird mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, das darin Unlösliche in heissem Weingeist gelöst und das aus der Lösung beim Abdampfen herauskrystallisirende Alizarin vom noch anhängenden Purpurin durch Auskochen mit Alaunlösung befreit; endlich wird das ungelöst bleibende Alizarin aus Aether umkrystallisirt.

Nach Rochleder wird zerschnittene Krappwurzel mit kochendem Wasser ausgezogen, der Auszug mit Bleizucker gefällt, der Niederschlag mit Wasser gewaschen, mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Schwefelblei mit Weingeist ausgekocht, welcher Purpurin und Alizarin löst; diese Lösung lässt auf Wasserzusatz das Alizarin als bald zusammenballende Flocken fallen, während Purpurin in Lösung bleibt.

Käufliches Garancin wird zwei- bis dreimal mit der wässrigen Lösung von einem halben Theil Ammoniakalaun in der Wärme ausgezogen, der Auszug unter Umrühren zur Trockne gebracht und der zerriebene Rückstand mit kochendem Schwefelkohlenstoff ausgezogen; aus dem goldgelben Filtrat krystallisirt beim Erkalten das Alizarin (Vilmorin, Centralbl. 1859, 380).

Mit heissem Wasser bereiteter Krappauszug wird anhaltend mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, der aus orangerothen Flocken bestehende Niederschlag in Weingeist gelöst und mit Thonerdehydrat gefällt; der Niederschlag wird mit Sodalösung gewaschen, der Rückstand dann mit Säuren zersetzt und das abgeschiedene Alizarin aus Weingeist umkrystallisirt (Schunck).

Das Alizarin krystallisirt in durchsichtigen, dunkelgelben, glänzenden langen Säulen, löst sich kaum in kaltem, etwas mehr in kochendem Wasser, leicht mit gelber Farbe in Weingeist, Aether und Schwefelkohlenstoff, auch in den flüchtigen und fetten Oelen, verliert bei 100^0 das Krystallwasser, schmilzt bei stärkerem Erhitzen, erstarrt wie-

der zu einer rothbraunen, krystallinischen Masse und sublimirt bei 215° bis 225° in langen, goldgelben, glänzenden Nadeln, welche das Licht mit rother Farbe reflectiren. In concentrirter Schwefelsäure ist es mit blutrother Farbe löslich und wird durch Wasser wieder unverändert gefällt; verdünnte Salzsäure lässt es unverändert; heisse verdünnte Salpetersäure verwandelt es in Oxalsäure und Phtalsäure, welche letztere auch beim Kochen mit Eisenchlorid entsteht. — Beim Einleiten von Chlor in Wasser, in welchem Alizarin vertheilt ist, entsteht vielleicht Purpurin, denn nach Entfernung des Chlorüberschusses giebt es wie das letztere mit Kali eine rothe Lösung und mit Baryt einen purpurrothen Niederschlag; bei der Gährung des Krapps verwandelt sich das Alizarin in Purpurin (Wolff und Strecker).

Das Alizarin geht mit den Metalloxyden Verbindungen ein, welche mit Ausnahme der Verbindungen mit Alkalien in Wasser und Weingeist unlöslich sind.

In wässrigem Ammoniak löst sich das Alizarin mit Orseillefarbe ohne blauen Schein; die Lösungen in den kaustischen Alkalien sind bei einiger Concentration im durchfallenden Lichte purpurfarben, im reflectirten rein blau. — Alizarin-Baryt. In der weingeistigen Alizarinlösung bringt überschüssiges Barytwasser einen Niederschlag, $C_{10}H_6O_3, 2BaHO$, hervor; aus Chlorbariumlösung fällt ammoniakalische Alizarinlösung eine blaue Verbindung, $2C_{10}H_6O_3, 3BaHO$; aus der ammoniakalischen, vom überschüssigen Ammoniak durch Verdunsten befreiten Alizarinlösung scheidet Chlorbarium $3C_{10}H_6O_3, Ba_2O$ ab. — Die weingeistige oder kalische Alizarinlösung wird durch Thonerdehydrat entfärbt, welches sich schön roth niederschlägt. — In weingeistiger mit Essigsäure schwach angesäuerter Alizarinlösung bringt weingeistige (nicht im Ueberschuss zugefügte) Bleizuckerlösung einen violetten Niederschlag, $6C_{10}H_5PbO_3, Pb_2O$ (?), hervor.

Mit Thonerde gebeiztes Zeug wird durch Alizarin tief roth, mit Eisenoxyd gebeiztes violett gefärbt; auf mit Oel und Alaun gebeizter Baumwolle erzeugt das Alizarin das Türkischroth.

Purpurin, $2C_9H_6O_3 + H_2O$. — Es ist wie das Alizarin ein Zersetzungsproduct der in den Krappwurzeln vorkommenden Verbindungen (§. 343) und entsteht (nach Wolff und Strecker) aus dem Alizarin bei der Gährung des Krapps. — Vorzüglich untersucht wurde es von Debus und von Wolff und Strecker (Literatur vergl. Alizarin). — Krapp wird mit Wasser und Hefe angerührt an einem warmen Orte der Gährung überlassen, nach vollendeter Gährung mit Wasser gewaschen, mit concentrirter Alaunlösung ausgekocht und die Alaunlösung mit Schwefelsäure vermischt; der Niederschlag von Purpurin wird mit verdünnter Salzsäure ausgekocht und aus Weingeist oder Aether umkrystallisirt (Wolff und Strecker). Andere Methoden sind beim Alizarin angegeben.

Das Purpurin krystallisirt aus verdünntem Weingeist in feinen pomeranzengelben Nadeln mit Krystallwasser, die bei 100° das Krystallwasser verlieren, aus starkem Weingeist in wasserfreien, rothen Nadeln, schmilzt beim Erhitzen und sublimirt in rothen Nadeln, in der Regel etwas Kohle hinterlassend; es löst sich etwas leichter als Alizarin mit röthlicher Farbe in Wasser, sehr leicht mit rother Farbe in Weingeist und Aether. Von verdünnten Säuren wird es mit gelber Farbe gelöst; von concentrirter Schwefelsäure mit tiefrother Farbe und wird durch Wasser wieder unverändert abgeschieden. Beim Kochen

mit Salpetersäure verwandelt es sich in Oxalsäure und Phtalsäure. — Gegen Metalloxyde verhält sich das Purpurin dem Alizarin ganz ähnlich: Es löst sich in Ammoniak mit hochrother, in Kali- und Natronlauge mit kirschrother Farbe ohne blauen Schein; die ammoniakalische Lösung giebt mit Barium- und Calciumsalzen purpurfarbene Niederschläge; die weingeistige Lösung mit weingeistiger Bleizuckerlösung einen violetten Niederschlag, $10 C_9 H_5 Pb O_3, Pb_2 O$ (?). — Das Purpurin löst sich leicht in Alaun und den Aluminiumsalzen überhaupt mit rother Farbe und die kochend bereitete Auflösung lässt das Purpurin nicht (oder nur zum Theil) beim Erkalten, wohl aber auf Zusatz von Schwefelsäure fallen; hiedurch unterscheidet es sich wesentlich vom Alizarin und Alaunlösung wird zur Trennung beider Stoffe benutzt. Gegen gebeizte Zeuge verhält sich das Purpurin wie das Alizarin.

Die Krappwurzel wird nie frisch zum Färben angewandt, sondern man lässt sie einige Jahre liegen, wobei in Folge eintretender Gährung die Ruberythrinsäure unter Abscheidung von Alizarin und Purpurin zersetzt wird. Dieselbe Zersetzung wird durch Anrühren des Krapps mit concentrirter Schwefelsäure erreicht und ein so behandelter Krapp wird unter dem Namen Garancin in den Handel gebracht. — Das zu färbende schon gebeizte Zeug wird mit Wasser, in welchem Krapp vertheilt ist, langsam zum Sieden erhitzt, wobei der Farbestoff sich auf der Faser niederschlägt.

§. 556. Nitrophtalin, $C_8 H_7 (N O_2)$ (Dusart, Ann. 97, 138). — Nitronaphtalin wird in kleinen Portionen zu einer Mischung von 1 Th. frisch gelöschten Kalks und einer möglichst concentrirten Auflösung von 2 Th. Aetzkali gefügt, sechs Stunden auf einer 100° nicht übersteigenden Temperatur unter Ersetzung des verdampfenden Wassers erhalten und dann in viel Wasser vertheilt; die sich klärende gelbe Lösung enthält Nitrophtalinsäure, der rothbraune Rückstand das Nitrophtalin, welches mit Salzsäure vom Kalk befreit und durch Destillation mit Wasserdämpfen gereinigt wird. — Das Nitrophtalin geht langsam in krystallinisch erstarrenden Oeltröpfchen über, ist strohgelb, riecht aromatisch, schmilzt bei 48°, beginnt bei 290° zu sieden und verflüchtigt sich zwischen 300° und 320° rasch unter geringer Zersetzung; in kaltem Wasser ist es nicht, in heissem Wasser und in kaltem Alkohol wenig, in heissem Alkohol, in Aether und Benzol leicht löslich, aus heisser alkoholischer Lösung krystallisirt es beim Erkalten in langen Nadeln. — Durch Alkalien wird es in eine gelbe Säure verwandelt, bei der Destillation mit Kalk verflüchtigen sich Ammoniak, ein riechendes in Wasser lösliches Oel und eine in langen Nadeln sublimirende Substanz, die sich mit violetter Farbe in Schwefelsäure löst; concentrirte Schwefelsäure löst das Nitrophtalin mit blutrother Farbe.

Beim Erwärmen mit weingeistigem Schwefelammonium auf 50° verwandelt sich das Nitrophtalin in Phtalidin, $\left.\begin{matrix} C_6 H_7 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$, welches aus der salzsauren Lösung durch Kali in fleischfarbenen, später krystallinische Textur annehmenden Flocken gefällt wird. Das Phtalidin riecht wie Naphtalidin, schmilzt bei 22°, erwärmt sich im Moment des Erstarrens auf 34°,5, ist nach dem Schmelzen roth wie Realgar, beginnt bei 255° zu sieden, zersetzt sich aber bei fortwährendem Steigen des

Siedepunkts; es löst sich in allen Verhältnissen in Alkohol und Aether, ziemlich in kaltem Wasser und wird von saurem Eisenchlorid blau gefärbt. — Salzsaures Phtalidin, C_8H_9N,HCl, scheidet sich als violetter Krystallbrei auf Zusatz von Salzsäure zur heiss gesättigten alkoholischen Lösung ab. — Platinchlorid scheidet aus der heiss gesättigten Lösung gelbe Krystalle ab, die sich bald zersetzen. — Das salpetersaure Phtalidin ist C_8H_9N,NHO_3, das schwefelsaure Phtalidin $2C_8H_9N,SH_2O_4$ zusammengesetzt.

Mit Jodäthyl bildet das Phtalidin krystallisirtes jodwasserstoffsaures Aethyl-Phtalidin. Das Aethyl-Phtalidin, $C_8H_8(C_2H_5)N$, ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und lässt sich fast unverändert überdestilliren. — Die salzsaure Verbindung $C_{10}H_{13}N,HCl$ krystallisirt in silberglänzenden Blättchen.

Nitrophtalinsäure, $C_{16}H_{14}N_2O_5$ (Dusart l. c.). — Sie entsteht bei Einwirkung des Kalis auf Nitrophtalin und wird durch Erwärmen von 1 Th. des letzteren mit 1 Th. Kalk und 2 Th. Kali nicht über 100° dargestellt; die Masse wird mit Wasser behandelt, der Auszug mit Salzsäure vermischt, und die in gelben Flocken sich abscheidende Nitrophtalinsäure aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt. — Kleine, sternförmig gruppirte, strohgelbe Nadeln, ohne Geruch, beim Erhitzen im Rohr sich zersetzend, wenig löslich in Wasser, leichter in Weingeist. — Das Kaliumsalz krystallisirt in röthlichgelben Warzen; das Silbersalz ist ein rother Niederschlag; das Bleisalz ein gelber, flockiger Niederschlag, der beim Erhitzen explodirt.

§. 557. Metanaphtalin, $C_{10}H_8$ (Pelletier, Ann. 23, 153. Pelletier und Walter, Ann. 28, 301). — Es bildet sich zugleich mit Naphtalin beim Eintropfen von geschmolzenem Harz in rothglühende eiserne Cylinder, wahrscheinlich aber auch bei trockner Destillation anderer Substanzen. — Das zuletzt übergehende, butterartig erstarrende Destillat des Harztheers wird zwischen Papier gepresst, in absolutem Weingeist gelöst, die Lösung bei etwa 40° mit Thierkohle entfärbt und das Filtrat kalt gestellt; das anschiessende Metanaphtalidin wird noch einige Male umkrystallisirt. — Fettig anzufühlende Krystallblättchen, die schwach nach Wachs riechen, bei 67° schmelzen, bei 325° als krystallinisch erstarrendes Oel überdestilliren, wenig in kaltem, leicht in heissem Alkohol, in Aether, Steinöl und Terpentinöl löslich sind. — Chlor verwandelt das geschmolzene Metanaphtalin unter Salzsäureentwickelung in ein graues Harz, heisse Salpetersäure bringt ein gelbes, nicht unzersetzt flüchtiges Harz hervor, concentrirte Schwefelsäure verkohlt es beim Erwärmen.

Paranaphtalin (Anthracen), $C_{15}H_{12}$ (?) (Dumas und Laurent, Ann. 5, 10. Laurent, Ann. 34, 287). — Bei der Destillation des Steinkohlentheers geht mit den ersten Oelen nur Naphtalin, dann ein Gemenge von Naphtalin und Paranaphtalin, und wenn das Destillat zähe wird, nur Paranaphtalin über. — Die Naphtalin und Paranaphtalin enthaltenden Destillate werden auf — 10° abgekühlt, die Krystallmasse abgepresst und mit Alkohol behandelt, welcher Naphtalin und anhängende Oele löst, das Paranaphtalin ungelöst lässt; dieses wird durch mehrmaliges Destilliren gereinigt. — Das Paranaphtalin sublimirt in blättrigen Krystallen schon unter seinem Schmelzpunkt, schmilzt bei 180°, destillirt unverändert über 300°, löst sich kaum in kochendem Alkohol und scheidet sich daraus

beim Erkalten wieder in Flocken ab, auch in Aether ist es schwer löslich, leichter in Terpentinöl. Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Wärme mit schmutzig grüner Farbe. Chlor verwandelt es in eine Verbindung $C_{15}H_{10}Cl_2$, die aus Aether in gelben Blättchen krystallisirt. Beim Erhitzen mit Salpetersäure entsteht zuerst vorzugsweise nur Binitroparanaphtalin, $C_{15}H_{10}(NO_2)_2$, das aus kochendem Aether in langen gelben Nadeln krystallisirt, sich wenig in kochendem Alkohol löst und bei vorsichtigem Erhitzen ein gelbliches Sublimat liefert. Wird das Paranaphtalin bis zur vollständigen Lösung mit der Salpetersäure gekocht, so scheiden sich beim Stehen der erkalteten Flüssigkeit fast farblose, feine Nadeln ab, deren Zusammensetzung zur Formel $C_{15}H_9(NO_2)O_2$ führt; sie sind nicht sehr löslich in Weingeist und Aether, schmelzen beim Erhitzen und erstarren wieder krystallinisch und liefern bei anhaltendem Schmelzen ein weisses nadelförmiges Sublimat, während Kohle zurückbleibt.

Chrysen, $C_{12}H_8$. — Von Vogel 1805 in den Destillationsproducten des Bernsteins entdeckt, dann von Robiquet und Colin (Ann. de Chem. et de Phys. 4, 326), Pelletier und Walter (Ann. 48, 345) aus demselben Producte, von Laurent (Ann. de Chim. et de Phys. 66, 136) aus dem Theer aus Oel und Fetten und von Williams (Journ. f. prakt. Chem. 67, 248) aus dem Steinkohlentheer abgeschieden. — Bei der trocknen Destillation des Bernsteins entwickeln sich, wenn alles Oel und alle Säure übergegangen sind, aus dem verkohlten Rückstande gelbe Dämpfe, die sich im Retortenhalse condensiren und durch Auskochen mit Aether und Weingeist und Umkrystallisiren aus heissem Benzol gereinigt werden. — Aehnlich verfährt man bei der Darstellung aus Theer. — Glänzende, gelbe Blätter ohne Geruch, bei 230° bis 240° schmelzend, in höherer Temperatur sich verflüchtigend, nicht in Weingeist, wenig in Aether, mehr in kochendem Terpentinöl und Benzol löslich. In heisser concentrirter Schwefelsäure ist es mit grünblauer Farbe löslich; Brom verwandelt es unter Entwickelung von Bromwasserstoff in eine braune Materie. Salpetersäure verwandelt es beim Kochen in ein rothes Pulver, oder löst es bei anhaltendem Kochen und Wasser scheidet dann orangegelbe Flocken ab; dieses rothe Pulver und die gelben Flocken sind Binitrochrysen, $C_{12}H_6(NO_2)_2$, welches sich kaum in Weingeist und Aether löst und von Schwefelkalium nicht in eine Base verwandelt wird.

Pyren, $C_{15}H_{12}$ (?) (Laurent, Ann. de Chim. et de Phys. 66, 136). — Es tritt zugleich mit dem Chrysen auf und krystallisirt in niedriger Temperatur aus dem Aether, der zum Abwaschen des Chrysens gedient hat. — Es krystallisirt in farblosen, mikroskopischen Blättchen, ist ohne Geruch, wenig löslich in Alkohol und Aether, schmilzt bei 170° bis 180°, erstarrt wieder zu einer blättrig krystallinischen Masse und verflüchtigt sich in höherer Temperatur. Mit Salpetersäure entsteht eine harzige Nitroverbindung: $C_{15}H_{10}(NO_2)_2$ (?).

Kohlenwasserstoff, $C_{19}H_{18}$ (?). — Er wurde von Knauss in dem Theer aus harzreichen Hölzern entdeckt und scheidet sich bei der Destillation des schweren Theeröls in grösster Menge aus dem zuletzt übergehenden Drittheil ab; untersucht wurde er von Fehling

(Ann. 106, 388) und Fritzsche (Ann. 109, 250). — Der Kohlenwasserstoff bildet perlmutterglänzende, geruchlose Blättchen, ist unlöslich in Wasser, löslich in 40 Th. kochendem Alkohol von 75 Proc., in 800 Th. kaltem Alkohol, leichter in Aether, Benzol, den flüchtigen und fetten Oelen, schmilzt bei 95° (Fritzsche) oder 98° bis 99° (Fehling), verflüchtigt sich schon mit den Wasserdämpfen, destillirt aber für sich (fast unverändert) erst bei einer über dem Siedepunkt des Quecksilbers liegenden Temperatur. — Concentrirte Salpetersäure verwandelt ihn beim Kochen in ein braungelbes Harz; Salzsäure und chlorsaures Kalium erzeugen ein gelbes Harz; concentrirte Schwefelsäure löst ihn in der Wärme und wenig Wasser macht die Lösung durch Abscheidung von ölartigen Tropfen milchig, mehr Wasser klärt sie vollständig. — Beim Auflösen von 1 Th. des Kohlenwasserstoffs und 3 Th. Pikrinsäure in heissem Alkohol bildet sich eine beim Erkalten in orangegelben Nadeln krystallisirende Verbindung $C_6H_3(NO_2)_3O, C_{19}H_{18}$, die beim Waschen mit Alkohol zersetzt wird und beim Schmelzen eine orangegelbe, bei 125° erstarrende Flüssigkeit liefert; wird statt Alkohol Benzol als Lösungsmittel angewandt, so krystallisirt die Verbindung mit 1 Aeq. Benzol, welches an der Luft abdunstet (Fritzsche fand die Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffs $C = 91,80$ bis $92,58$; $H = 7,51$ bis $7,69$; Fehling dagegen $C = 91,2$ bis $91,9$; $H = 8,3$ bis $8,4$).

Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{10}$ (Fritzsche, Ann. 109, 249). — Derselbe scheidet sich in der Kälte aus dem bei der Destillation des schweren Steinkohlentheeröls zuletzt übergehenden Theile aus und liefert, wenn seine Lösung in kochendem Benzol mit überschüssiger Pikrinsäure vermischt wird, rubinrothe Prismen, $C_6H_3(NO_2)_3O, C_{14}H_{10}$, die bei etwa 170° schmelzen. Der aus der Verbindung abgeschiedene Kohlenwasserstoff schmilzt bei 210°.

Pyroxanthin, $C_{10}H_8O_2$ (Scanlan, Journ. f. prakt. Chem. 7, 94. Apjohn und Gregory, ibid. 13, 70. Schweizer, ibid. 44, 129). — Roher Holzgeist wird destillirt und das zuerst Uebergehende (15 Proc.) mit Kalk neutralisirt, wieder destillirt und der trockne Rückstand mit Salzsäure gewaschen und mit Weingeist ausgekocht; aus dem weingeistigen Auszug setzt sich zuerst ein braunes Harz, dann Pyroxanthin ab, das aus Weingeist umkrystallisirt wird. — Oder es wird roher Holzgeist erst im Wasserbade, dann über freiem Feuer destillirt, bis nur noch verdünnte Essigsäure übergeht, dieses zweite Destillat mit Kali übersättigt und der gelbe flockige Niederschlag nach dem Waschen mit Wasser und wenig heissem Weingeist aus kochendem Weingeist umkrystallisirt. — Lange, gelbe Nadeln, die bei 134° im Luftstrom sublimiren, bei 144° schmelzen, sich nicht in Wasser, aber in Eisessig, Weingeist und Aether lösen. Concentrirte Salzsäure löst sie mit purpurrother Farbe, concentrirte Schwefelsäure schwärzt sich damit, rauchende Salpetersäure verwandelt sie in Oxalsäure und eine Nitroverbindung.

Nach Schweizer ist in dem zweiten Destillat des Holzgeistes (siehe oben) ein Oel, Pyroxanthogen, enthalten, das demselben durch Schütteln mit Aether entzogen wird; es wird durch Verdunsten des Aethers und Destillation mit Wasser als gelbliches, unangenehm nach geräucherten Fischen riechendes Oel gewonnen, löst sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht in Weingeist und Aether und zerlegt sich mit Alkalien in mehrere Producte, unter welchen das Pyroxanthin.

§. 558. Kreosot, $C_8H_{10}O_2$. — Diese Verbindung wurde von Reichenbach (vergl. Phenylalkohol) aus dem Buchenholztheer abgeschieden, später aber vielfach mit dem Phenylalkohol verwechselt und ihre Eigenschaften und Zusammensetzung erst 1858 von Hlasiwetz (Ann. 106, 339) genau ermittelt. Derselbe bewies auch das Vorkommen dieser und einer homologen Verbindung in den Producten der trocknen Destillation des Guajacharzes. — Holztheer wird der Destillation unterworfen, das übergegangene Oel nochmals rectificirt und der Theil desselben, welcher schwerer als Wasser ist, nach dem Waschen mit Sodalösung wieder destillirt, indem die Oele von geringerem spec. Gew. als Wasser entfernt werden. Das Destillat wird mit Kalilauge geschüttelt, die kalische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und das abgeschiedene Kreosot noch so oft auf gleiche Weise behandelt, bis es sich vollständig in Kali löst; bei der Destillation geht das reine Kreosot bei 203° über (Reichenbach). — Nach Hlasiwetz kann das (käufliche) Kreosot gereinigt werden, wenn man zuerst eine Kaliumverbindung (siehe diese) rein darstellt, dieselbe mit Schwefelsäure zersetzt, das abgeschiedene Oel nach dem Waschen mit Wasser in einer Wasserstoffatmosphäre erst bei 150° bis 160° trocknet und dann überdestillirt; das reine Kreosot siedet bei 219°. — Die Destillationsproducte des Guajacharzes werden fractionirt destillirt, das bei 200° bis 220° Uebergehende wird dann mit starker Ammoniakflüssigkeit geschüttelt, der sich schnell bildende Krystallbrei abgepresst, in warmem Aether gelöst und mit einer concentrirten alkoholischen Kalilösung geschüttelt; es bildet sich wieder ein Krystallbrei, der abgepresst, mit Aether gewaschen und unter der Luftpumpe getrocknet wird. Das aus der Kaliumverbindung mit verdünnter Schwefelsäure abgeschiedene Oel gleicht im Aeussern dem Kreosot aus Holztheer, zeigt aber einen zwischen 203° und 230° liegenden Siedepunkt und kann durch fractionirte Destillation in Guajacol, $C_7H_8O_2$ (Siedepunkt 205° bis 210°) und Kreosot, $C_8H_{10}O_2$ (Siedepunkt 219° bis 220°) zerlegt werden (Hlasiwetz l. c. Siehe unten).

Reines Kreosot ist vollkommen farblos, stark lichtbrechend, riecht angenehm an Perubalsam erinnernd und schmeckt brennend aromatisch; an der Luft und bei wiederholtem Destilliren färbt es sich etwas. Das spec. Gew. ist bei 13° = 1,0894, es wird in einer Kältemischung nur dickflüssig, nicht fest, siedet bei 219°, löst sich wenig in Wasser, mischt sich mit Alkohol, Aether, Eisessig und alkalischen Laugen. Aus Silberlösung scheidet es in der Wärme Silber spiegelnd ab, eine weingeistige Lösung giebt auch bei grosser Verdünnung mit Eisenchlorid eine grüne Färbung, mit sauren schwefligsauren Alkalien geht es keine Verbindungen ein. Die Lösungen des Kreosots in Alkalien verändern sich rasch an der Luft, werden braun und endlich ganz dunkel und theerartig (vergl. Völckel, Ann. 87, 306. v. Gorup-Besanez, Ann. 96, 39). Die von Hlasiwetz vermuthete Homologie des Kreosots mit dem Furfurol (§. 264) fand Schwanert (Ann. 116, 259) nicht bestätigt.

Ammoniumverbindung, $C_8H_9(NH_4)O_2, C_8H_{10}O_2$. Kreosot wird beim Schütteln mit Ammoniakflüssigkeit zu einer Krystallmasse und erstarrt in Ammoniakgas zu einem blättrigen Krystallbrei, der sich an der Luft rasch zersetzt und in Alkohol und Aether leicht löst, aber daraus nicht wieder krystallisirt erhalten werden kann. — Die Kaliumverbindung, $C_8H_9KO_2 + 2H_2O$, scheidet sich auf Zusatz einer alkoholischen Kalilösung zu einer Lösung des reinen Kreosots in Aether in Krystallen ab. Zur Darstellung aus käuflichem Kreosot verfährt man auf folgende Weise: In einem Kolben, durch welchen Wasserstoffgas geleitet wird, löst man bei allmäligem Erwärmen auf 130° 1 Th. Kalihydrat in 2 Th. Kreosot, giesst von den beiden Schichten, die sich bilden, die obere in

Aether, worin sie sich löst, aber häufig beim Umschütteln schon wieder krystallinisch abscheidet, presst den Krystallbrei zwischen Lagen Fliesspapier tüchtig aus, entfernt die letzte Mutterlauge durch Waschen mit absolutem Aether und trocknet zuletzt im Vacuum. — Diese Kaliumverbindung krystallisirt in atlasglänzenden Prismen oder Schuppen, die sich in Wasser, Weingeist und Aether lösen, aus der warm gesättigten Flüssigkeit beim Erkalten wieder herauskrystallisiren, nach dem Trocknen eine feste, zerreibliche, geruchlose Masse bilden und sich unverändert aufbewahren lassen. — Eine Kaliumverbindung, $C_8H_9KO_2, C_8H_{10}O_2 + H_2O$, wird aus dem käuflichen Kreosot durch Auflösen von Kalium in derselben in einer Wasserstoffatmosphäre, Lösen des Products in Aether u. s. w., wie bei der vorhergehenden Verbindung beschrieben ist, gewonnen; sie gleicht der letzteren in den meisten Eigenschaften, löst sich aber in Wasser unter Abscheidung von Oeltröpfchen. — Wird beim Auflösen des Kaliums in Kreosot die Temperatur auf 130° bis 140° gesteigert, so bildet sich die Verbindung $C_8H_9KO_2 + 2H_2O$. — Die auf gleiche Weise dargestellten Natriumverbindungen des Kreosots sind in Alkohol, Aether und Steinöl so leicht löslich, dass sie nicht krystallisirt erhalten werden können. — Die Bariumverbindung, $2(C_8H_9BaO_2) + 3H_2O$, wird mit Aetzbaryt wie die Kaliumverbindung erhalten und bildet weisse, atlasglänzende Schuppen.

Die Aethylverbindung, $C_8H_9(C_2H_5)O_2$, entsteht beim Erhitzen der Kaliumverbindung mit Jodäthyl und ist ein unzersetzt siedendes Oel von schwach aromatischem Geruch.

Brom wirkt heftig auf Kreosot ein und bildet damit eine feste krystallinische Masse, die aus der Lösung in starker erwärmter Essigsäure feine, weisse Nadeln, $C_{16}H_{15}Br_5O_4$, liefert. In Wasser sind sie nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich.

Chlor verhält sich ähnlich und bildet ein gleichfalls in Nadeln krystallisirendes Substitutionsproduct, wahrscheinlich $C_8H_7Cl_3O_2$ zusammengesetzt.

Bei Einwirkung von Salzsäure und chlorsaurem Kalium scheinen der Chinonreihe homologe Producte aus dem Kreosot zu entstehen (v. Gorup-Besanez, Ann. 86, 237). Man lässt Salzsäure und chlorsaures Kalium in gelinder Wärme mehrere Tage auf Kreosot einwirken bis sich Chlor in grossem Ueberschuss entwickelt, und behandelt die harzige Masse mit kaltem Alkohol, welcher gelbe Krystalle von Quadrichlorxylon ungelöst lässt; die alkoholische Lösung setzt nach einigen Stunden einen gelben Niederschlag ab, der mit heissem verdünntem Weingeist ausgezogen eine Lösung liefert, welche beim Erkalten wieder ein Sediment bildet, das endlich nach dem Waschen mit starkem Weingeist und Umkrystallisiren aus heissem verdünntem Weingeist rhombische Tafeln — Trichlorxylon — darstellt.

Quadrichlorxylon, $C_8H_4Cl_4O_2$(?). — Gelbe, glänzende, sehr leichte Blättchen, die zwischen 180° und 190° sublimiren, sich nicht in Wasser, wenig in kaltem, in 171 Th. kochendem Alkohol, sehr leicht in Aether und auch in kochender Essigsäure lösen. Von Salzsäure und Salpetersäure werden sie nicht verändert, von concentrirter Schwefelsäure zersetzt und von Ammoniak und Kali mit rothbrauner Farbe gelöst ohne eine krystallisirende Verbindung zu liefern. — Bei Behandlung der in Wasser vertheilten Krystalle mit schwefliger Säure verwandeln sie sich in bräunlichweisse Krystalle, die sich in Aetherweingeist mit gelblicher Farbe lösen und beim Verdunsten der Lösung zuerst zolllange, dunkelviolette Nadeln, dann zolllange blonde Nadeln liefern; letztere scheinen ein Quadrichlorhydroxylon, $C_8H_6Cl_4O_2$(?), zu sein, lösen sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, sublimiren bei 180°, werden von Salpetersäure, Eisenchlorid und unterchlorigsaurem Natrium in gelbe Blättchen (Quadrichlorxylon), durch Kochen mit Wasser oder Essigsäure, beim Erwärmen mit salpetersaurem Silber und Behandeln mit Aetherweingeist in die oben genannten violetten Krystalle verwandelt.

Trichlorxylon, $C_8H_5Cl_3O_2$(?). — Glasglänzende, goldgelbe Tafeln, die bei 165° bis 180° sublimiren, sich nicht in Wasser, dagegen in heissem verdünntem Weingeist und in Aether lösen und in der Wärme von Ammoniak und Kali mit braunschwarzer Farbe aufgenommen werden.

Die hier für das Quadrichlorxylon und Trichlorxylon angenommenen Formeln sind von Gerhardt vorgeschlagen, während v. Gorup-Besanez die Formeln $C_{13}H_6Cl_6O_3$ und $C_{13}H_7Cl_5O_3$ giebt.

§. 559. Guajacol, $C_7H_8O_2$. — Ein Gemenge dieser Verbindung mit dem Kreosot wurde schon von Pelletier und Deville (Journ. f. prakt. Chem. 33, 316. Ann. 52, 402), Sobrero (Ann. 48, 19) und Völckel (Ann. 89, 345) bei der trocknen Destillation des Guajacharzes gewonnen und unter dem Namen Guajacol, Pyroguajacsäure und Guajacylwasserstoff beschrieben. Eine Trennung beider Verbindungen wurde von Hlasiwetz (l. c.) ausgeführt. — Das vom Kreosot kaum unterscheidbare Guajacol siedet bei etwa 200°.

Bei der trocknen Destillation des Guajacharzes werden ausser Kreosot und Guajacol noch zwei gut charakterisirte Verbindungen gewonnen, das Guajacen und Pyroguajacin.

Guajacen, C_5H_8O (Pelletier und Deville. Völckel. Gilm, Ann. 106, 379). — Der unter 120° siedende Theil des Destillationsproductes des Guajacharzes wird über gebranntem Kalk destillirt und dann auf den Siedepunkt 118° gebracht. — Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, stark bittermandelartig und süsslich riechend, leichter als Wasser und bei 118° siedend. Es färbt sich beim Kochen gelb, löst sich nicht in Ammoniak, verbindet sich nicht mit sauren schwefligsauren Alkalien und giebt mit alkoholischer Eisenchloridlösung keine grüne Färbung. Von Chromsäure wird es unter Bildung von Essigsäure, von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt und mit gepulvertem Aetzkali erhitzt es sich, liefert aber beim Schmelzen keine Angelicasäure.

Pyroguajacin (siehe unten).

§. 560. Guajacharz. — Es fliesst aus Einschnitten, welche in Guajacum officinale, einen auf den Antillen wachsenden Baum gemacht werden, oder man gewinnt es durch Erhitzen des Holzes oder Ausziehen desselben mit Weingeist. — Es bildet grünlichbraune, zerreibliche Stücke, die anfangs kaum, später scharf und brennend schmecken, riecht schwach, namentlich beim Zerreiben dem Benzoeharz ähnlich und erweicht zwischen den Zähnen. An der Luft absorbirt es Sauerstoff und färbt sich grün, ein in Guajactinctur getauchtes Papier färbt sich auch in den violetten Strahlen des Spectrums grün, wird aber in den rothen Strahlen oder beim Erhitzen auf eine bestimmte Temperatur wieder gelb. Alkohol, Aether und Terpentinöl lösen einen grossen Theil des Guajacharzes, die alkoholische Lösung wird durch Wasser weiss, durch Chlor blau, durch Schwefelsäure grün gefällt. — Concentrirte Schwefelsäure löst das Harz; rauchende Salpetersäure färbt es grün, auf Zusatz von wenig Wasser entsteht ein grüner Niederschlag und eine blaue Flüssigkeit, auf Zusatz von mehr Wasser ist der Niederschlag blau und die Flüssigkeit braun. Kalilauge löst es schon in

der Kälte, kohlensaure Alkalien erst beim Erwärmen. — Die weingeistige Lösung des Guajacharzes wird von vielen Metallsalzen und verschiedenen Pflanzen- und Thierstoffen blau gefärbt.

Nach Thierry (Ann 40, 305) ist in dem Guajacharz eine Säure, die Guajacsäure, enthalten, welche nach Deville und Pelletier (Ann. 52, 404) $C_6H_8O_3$ zusammengesetzt ist. — Die weingeistige Lösung des Guajacharzes wird nach der Concentration vom Ausgeschiedenen abgegossen, mit Barytwasser neutralisirt, filtrirt, verdunstet, mit Schwefelsäure das Barium gefällt und das zum Syrup verdampfte Filtrat mit Aether ausgezogen, der beim Verdampfen warzige Krystalle der Guajacsäure hinterlässt, die durch Sublimation in gelinder Wärme gereinigt werden. — Sie bildet der Benzoesäure ähnliche Nadeln und ist leicht löslich in Wasser, Weingeist und Aether. Das Guajacen könnte daraus nach der Gleichung:

$$C_6H_8O_3 = CO_2 + C_5H_8O$$

entstehen.

Der Hauptbestandtheil des Guajacharzes (Guajacsäure?) wird nach Hlasiwetz (Ann. 112, 182; 119, 266) auf folgende Weise krystallisirt erhalten. — Das Harz (1 Pfund) wird in so viel Weingeist gelöst, dass ein dünner Syrup entsteht, der colirt und mit einer sehr concentrirten Auflösung von Kali (½ Pfund) in Weingeist vermischt wird. Der nach 24 Stunden entstandene Brei wird zwischen Leinen abgepresst, der Presskuchen mit starkem Alkohol zerrührt, auf einem Filter mit Alkohol abgewaschen, nochmals zwischen Leinen abgepresst, dann fein zerrieben, mit Wasser in einer Schale angerührt, auf einem Filter gesammelt und mit kaltem Wasser so lange gewaschen, bis das Salz vollkommen weiss ist. Dieses Kaliumsalz wird in einer grossen Menge heissem verdünntem Weingeist gelöst, woraus es in krystallinischen Flocken und perlglänzenden Blättchen sich absetzt; die Lösung desselben in kalihaltigem Wasser wird mit Salzsäure vermischt, der Niederschlag in Alkohol gelöst und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen oder auch aus heisser Essigsäure umkrystallisirt. — Eine andere Methode besteht darin, dass das gepulverte Harz mit der Hälfte seines Gewichts zu Milch gelöschtem Kalk eine halbe Stunde gekocht, das Flüssige abgeseiht, der Rückstand getrocknet, und in einem Verdrängungsapparat mit heissem Alkohol ausgezogen wird; von dem lichtgelben Auszug wird der Weingeist abdestillirt, der Rückstand in warmer Natronlauge von 1,3 spec. Gew. gelöst, der beim Erkalten sich abscheidende Brei des Natriumsalzes zwischen Leinwand gepresst, zerrieben, aus verdünnter Natronlauge umkrystallisirt und mit Salzsäure zerlegt.

Die Guajacharzsäure, $C_{20}H_{26}O_4$, wie Hlasiwetz diese Säure zum Unterschied von der Guajacsäure Thierry's nennt, krystallisirt aus Weingeist in kleinen, weichen, warzigen Krystallen, aus concentrirter Essigsäure in spröden, concentrisch gruppirten Nadeln, die aus Alkohol krystallisirte Säure riecht schwach nach Vanille, die aus Essigsäure erhaltene ist geruchlos. Die vollkommen reine Säure bleibt an der Luft weiss und färbt sich nicht grünlich, giebt in alkoholischer Lösung mit alkoholischer Eisenchloridlösung keine blaue, sondern grasgrüne Färbung, wird in alkoholischer Lösung von Chlorwasser nicht blau oder grün gefärbt und färbt sich nicht blau, wenn zu der mit Wasser bis zur milchigen Trübung vermischten weingeistigen Lösung einige Tropfen rother Salpetersäure gesetzt werden. Sie löst sich in Aether, verdünnter Kalilauge, aber nicht in wässrigem Ammoniak, in concentrirter Schwefelsäure mit purpurrother Farbe, schmilzt

zwischen 75° und 80° und erstarrt unmittelbar nach dem Schmelzen krystallinisch, bleibt aber über den Schmelzpunkt erhitzt harzartig. — Salpetersäure wirkt heftig ein und bildet ein gelbes, sprödes Harz; Phosphorchlorid entwickelt aus der Lösung der Säure in Schwefelkohlenstoff Salzsäure und scheidet eine weiche, amorphe, in den Lösungsmitteln sehr wenig lösliche Masse ab.

Die Guajacharzsäure ist zweibasisch; mit den Alkalien bildet sie krystallisirte, mit den übrigen Metallen amorphe Verbindungen; die neutralen Salze zersetzen sich beim Kochen ihrer Lösung unter Bildung saurer Salze, die dann weiter unter Abscheidung freier Säure zerlegt werden. — Das Krystallwasser der Salze entweicht im Luftstrom zwischen 120° bis 150°.

Guajacharzsaures Kalium. Neutrales, $C_{20}H_{24}K_2O_4 + 2H_2O$, oder $3H_2O$. Der Krystallbrei, welcher aus concentrirter Kalilauge und der Säure sich bildet, wird mit Weingeist vermischt und bis zur klaren Lösung erwärmt, worauf beim Erkalten kleine Schuppen anschiessen. — Saures, $C_{20}H_{25}KO_4 + H_2O$. Krümlich krystallinische Masse, die sich beim Kochen der Lösung des neutralen Salzes in verdünntem Weingeist absetzt. — Das Bariumsalz, $C_{20}H_{24}Ba_2O_4$ (bei 160°), ist ein amorpher Niederschlag.

Bromguajacharzsäure, $C_{20}H_{22}Br_4O_4$. — Brom wird zur Lösung der Säure in Schwefelkohlenstoff getropft, bis sie braun geworden ist, dann im Wasserbade zur Trockne gebracht, der zerriebene Rückstand mit kaltem Weingeist abgewaschen und aus heissem Weingeist umkrystallisirt. — Farblose, glänzende, kurze Nadeln, die in kochendem Weingeist schwer löslich sind. — Chlor wirkt ähnlich auf die Lösung der Guajacharzsäure in Schwefelkohlenstoff.

Pyroguajacin, $C_{19}H_{22}O_3$ (Pelletier und Deville. Ebermayer, Journ. f. prakt. Chem. 62, 291. Nachbauer, Ann. 106, 381. Hlasiwetz, Ann. 119, 277). — Das zuletzt bei der Destillation des Guajacharzes übergehende Oel erstarrt in der Regel und wird durch Pressen und durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Sublimation gereinigt. — Wird Guajacharzsäure rasch aus einer Retorte überdestillirt, so geht sie zum grössten Theil unverändert über; destillirt man dagegen langsam, so wird sie hauptsächlich in Guajacol und Pyroguajacin zerlegt, welches in der Kälte herauskrystallisirt.

Das Pyroguajacin besteht aus irisirenden, bei 183° schmelzenden und in höherer Temperatur sublimirenden Blättchen, die ohne Geruch und Geschmack sind, sich nicht in Wasser, aber in Alkohol und Aether lösen, deren alkoholische Lösung von Eisenchlorid grün, von Chlorwasser beim Erwärmen schmutzigroth gefärbt wird. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Pyroguajacin mit gelber Farbe, welche auf Zusatz von wenig Braunstein oder beim Erwärmen in Dunkelblau übergeht und dann auf Zusatz von Wasser ein dunkelblaues Pulver fallen lässt. — Das Pyroguajacin reagirt neutral, geht aber mit Alkalien krystallisirende Verbindungen ein.

Die Kaliumverbindung, $C_{19}H_{21}KO_3 + 2H_2O$ (?), setzt sich aus der Lösung des Pyroguajacins in heisser Kalilauge beim Erkalten in atlasglänzenden, haarförmigen Krystallen ab, die abgepresst und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt werden; sie krystallisiren daraus in schönen, zarten Prismen, verlieren bei 100° das Krystallwasser und färben sich erst grünlich, dann schmutzig blaugrün. — Die Natriumverbindung, $C_{19}H_{21}NaO_3 + H_2O$ (?), bildet irisirende Blättchen.

§. 561. Kapnomor ($C_{20}H_{22}O_2$?) (Reichenbach, Ann. 12, 323. Völckel, Ann. 86, 99). — Bildet sich bei der trocknen Destillation des Holzes, der Steinkohlen, Knochen u. s. w. und findet sich in den schwerer flüchtigen Producten des Theers. Durch Schütteln mit Kali kann es zugleich mit Kreosot dem schweren Theeröl entzogen werden. (Ueber Darstellung vergl. die citirten Abhandlungen.)

Das Kapnomor ist ein wasserhelles, das Licht stark brechendes, dünnflüssiges Liquidum, von 0,977 spec. Gew. bei 20°, gefriert nicht bei — 21°, siedet bei 185° (Reichenbach; 180° bis 208° Völckel), riecht schwach und angenehm dem Rum ähnlich, ist anfangs geschmacklos und schmeckt hinterher unerträglich beissend. Es ist etwas in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich und reagirt nicht auf Pflanzenfarben; von concentrirter Schwefelsäure wird es mit rother Farbe gelöst, von Kalilauge nur bei Gegenwart von Kreosot. Am Licht und an der Luft verändert es sich nicht; beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure bilden sich Oxalsäure und Pikrinsäure.

Picamar (Reichenbach, Ann. 8, 224. Völckel konnte es im schweren Buchenholztheer nicht finden, Ann. 86, 102 und 340). — Die Destillationsproducte des Buchenholztheers, welche 1,08 bis 1,09 spec. Gew. haben, werden schnell mit 8 Th. Kalilauge von 1,15 spec. Gew. gemischt; es wird das an der Oberfläche sich abscheidende Oel abgehoben und die wässrige Lauge nach 24 Stunden von den ausgeschiedenen Krystallen getrennt, welche letztere mehreremal aus heisser Kalilauge umkrystallisirt und mit verdünnter Phosphorsäure zerlegt werden; das sich abscheidende ölige Picamar wird einige Mal mit Wasser und zuletzt für sich im luftverdünnten Raum destillirt. — Fast farbloses, stark lichtbrechendes, etwas dickflüssiges Liquidum von 1,10 spec. Gew. bei 20°; es wird bei — 20° dick und zähe, siedet bei 285°, riecht eigenthümlich, nicht unangenehm, schmeckt unerträglich bitter und zugleich brennend, löst sich in etwa 500 Th. kaltem und 1000 Th. kochendem Wasser und in jedem Verhältniss in Weingeist und Aether. Es bleibt an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur unverändert, bräunt sich aber beim Sieden. Schwefelsäure löst es mit braungelber Farbe, Salpetersäure verwandelt es in eine rothbraune Masse. — Das Picamar reagirt nicht auf Pflanzenfarben. Mit den Basen geht es krystallisirende Verbindungen ein. — Die Ammoniumverbindung entsteht beim Uebergiessen des Picamars mit concentrirtem Ammoniak und die bröckliche Masse schiesst aus heisser Lösung in farblosen Krystallen an. — Picamar-Kalium krystallisirt aus einer Lösung des Picamars in heisser Kalilauge in weissen, federförmigen Krystallen.

Ein von Reichenbach (Ann. 8, 217) aus Holztheer und Theeröl dargestelltes Oel, welches später noch von Hess (Ann. 23, 241) und Laurent (Ann. 25, 286; aus bituminösem Schiefer) erhalten und Eupion genannt wurde, scheint wesentlich aus Amyl zu bestehen (Frankland, Ann. 74, 56).

§. 562. Trockne Destillation der Steinkohlen, bituminösen Schiefer, des Holzes, Torfes u. s. w. — Die Destillation dieser Producte wird häufig im Grossen ausgeführt, theils hauptsächlich zur Gewinnung der dabei auftretenden gasförmigen Producte, welche als Leuchtgas angewandt werden, theils wegen der flüssigen und festen Producte. — Auf eine nähere Beschreibung der fabrikmässigen Methoden kann hier nicht eingegangen werden, es sollen nur noch namentlich in der Kürze einige Producte beschrieben werden, die keine reine chemische Verbindungen, sondern Gemenge sind.

Das Leuchtgas wird jetzt vorzugsweise durch trockne Destillation der Steinkohlen in Retorten aus Eisen oder Thon dargestellt und besteht, nachdem es zur möglichsten Abscheidung der Dämpfe flüssiger Kohlenwasserstoffe durch ein Röhrensystem geleitet und zur Entfernung von Kohlensäure, Ammoniak, Schwefelwasserstoff u. s. w. mit chemisch wirkenden Substanzen wie Kalk, verdünnte Schwefelsäure u. a. in Berührung gebracht ist, im Wesentlichen aus Wasserstoffgas, Sumpfgas, Elayl und Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n} und Kohlen-

oxyd. Die Zusammensetzung einiger Sorten Leuchtgas nach Frankland (Ann. 82, 45) ist die folgende:

	1	2	3	4	5	6
Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n}$	5,50	3,05	3,56	3,67	3,53	13,06
Sumpfgas	40,12	41,50	35,28	40,66	35,25	51,20
Wasserstoff	45,74	47,60	51,24	41,15	51,81	25,82
Kohlenoxyd	8,23	7,32	7,40	8,02	8,95	7,85
Kohlensäure	0,41	0,53	0,28	0,29	0,00	0,13
Stickstoff	Spur	Spur	1,80	5,01	0,38	1,51
Sauerstoff	Spur	Spur	0,44	1,20	0,08	0,43

Da das Leuchten der Flamme nur bewirkt wird durch ausgeschiedene zum Glühen gebrachte Kohlenstofftheile, so hängt die Leuchtkraft von der Quantität der Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n}$ ab; Sumpfgas, Wasserstoff und Kohlenoxyd brennen nicht mit leuchtender Flamme, sie bewirken aber eine nothwendige Verdünnung der Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n}$, die ohne diese Beimengung mit russender Flamme verbrennen würden; ausserdem dienen sie gleichsam als Lösungsmittel für die Dämpfe der flüssigen Kohlenwasserstoffe, welche bei der Destillation der Steinkohlen auftreten, und tragen also auch ihrerseits zur Vermehrung der leuchtenden Stoffe in der Flamme bei.

Die flüssigen Producte, welche bei der trocknen Destillation des Holzes und der Steinkohlen auftreten, der Theer und wässrige Flüssigkeiten sind von sehr vielen Chemikern untersucht: Man vergleiche über Steinkohlentheer und Holztheer: Reichenbach, Schweigg. Journ. 59, 436; 61, 175 und 273 und 464; 62, 46 und 129 und 273; 65, 295 und 461; 66, 301 und 345; 67, 1 und 57 und 274; 68, 1 und 57 und 228 und 239 und 295 und 351 und 399. Völckel, Ann. 80, 306; 82, 49; 86, 66 und 331. Ueber Steinkohlentheer: Unverdorben, Pogg. Ann. 8, 397. Runge, ibid. 31, 65 und 513; 32, 308. Laurent, Ann. 3, 9. Hofmann, Ann. 47, 37. Anderson, Ann. 60, 86. Mansfield, Ann. 69, 162. Ueber Braunkohle, bituminösen Schiefer und Torf: Laurent, Ann. 25, 283. Vohl, Ann. 97, 9; 98, 181; 103, 283; 107, 45; 109, 192. Ueber Zucker: Völckel, Ann. 85, 59; 86, 63; 87, 303. Ueber thierische Materien: Anderson, Ann. 70, 32; 80, 44; 94, 358; 105, 335 und noch viele Andere.

Die flüssigen Producte der trocknen Destillation trennen sich in der Ruhe in eine wässrige Schicht und eine ölförmige. — In der wässrigen Schicht findet man Kohlensäure und Ammoniak, und in der von der Destillation des Holzes herrührenden sind noch Holzgeist (§. 61), Essigsäure (§. 115), Essigsäure-Methyläther (§. 126), Aceton und verwandte Körper (§. 142) nachgewiesen.

Der Theer ist ein dickflüssiges, dunkel gefärbtes, eigenthümlich riechendes (zuweilen sehr widerlich riechendes, z. B. vom Torf) Liquidum, das bei der Destillation die verschiedenartigsten Producte liefert. Der Steinkohlentheer liefert eine wässrige Flüssigkeit, ein Oel leichter als Wasser, leichtes Steinkohlentheeröl, ein Oel schwerer als Wasser, schweres Steinkohlentheeröl, Naphtalin, welches in grosser Menge im Steinkohlentheeröl aufgelöst ist; die Destillation wird entweder so lange fortgesetzt, bis der Rückstand in der Rothglühhitze keine flüchtigen Producte mehr abgiebt, er besteht dann aus einer dem Koaks gleichenden Masse; oder die Destillation wird nicht bis zum Austreiben aller flüchtigen Producte fortgesetzt, der Rückstand ist dann eine in der Wärme flüssige, beim Erkalten erstarrende schwarze Masse, der Asphalt.

Das leichte Steinkohlentheeröl enthält Alkohole: Phenylalkohol (§. 387) und Cressylalkohol (§. 393), die durch Schütteln mit Alkalien; Basen: Anilin (§. 398), Leukolin u. s. w., die durch Schütteln mit Säuren entfernt werden und endlich in grösster Menge die Kohlenwasserstoffe Benzol und Homologe (§. 414). — Das schwere Steinkohlentheeröl enthält die eben genannten Alkohole und Basen in noch bedeutenderer Menge, ferner flüssige Kohlenwasserstoffe, die noch nicht untersucht sind, und in Auflösung Naphtalin. In den zuletzt über-

gehenden Producten des Steinkohlentheers sind noch die festen Kohlenwasserstoffe Paranaphtalin, Pyren und Chrysen nachgewiesen.

In den flüssigen bei der Destillation des Holztheers auftretenden Producten sind vorzüglich die Kohlenwasserstoffe Benzol und Homologe, ferner Phenylalkohol, Kreosot, Furfurol, Capnomor, Picamar u. a. nachgewiesen; die festen, krystallisirenden Kohlenwasserstoffe aus dem Holztheer hat man unter dem Namen Paraffin (§. 156) zusammengefasst.

Die schottische Bogheadkohle (Hamburg), bituminöse Schiefer (Bonn) und Torf (Irland) werden in neuerer Zeit vielfach auf Paraffin und flüssige Leuchtmaterialien bearbeitet; das Material wird in eisernen Retorten bei sehr allmälig, zuletzt bis zum Rothglühen gesteigerter Hitze destillirt, der resultirende Theer nochmals rectificirt und zwar nur bis zur Bildung des Asphalts, oder bis zum Rothglühen, bis zur Bildung von Theerkoaks erhitzt. Das flüssige Destillat wird durch Behandeln mit Natronlauge und Schwefelsäure von sauren und basischen Körpern befreit und wieder destillirt. Man erhält 1) Photogen (Hydrocarbür); farblose, schwach riechende Flüssigkeit, von 0,815 bis 0,820 spec. Gew. und zwischen 100° und 300° siedend, welche in eigenthümlich construirten Lampen mit schön weissem Lichte verbrennt; es besteht wahrscheinlich aus Kohlenwasserstoffen $C_n H_{2n}$. 2) Das nach dem Photogen übergehende Product ist reich an Paraffin, welches man an einem kühlen Orte herauskrystallisiren lässt; das vom Paraffin befreite Oel liefert bei der Destillation das Solaröl; dickflüssiges, hellweingelbes, fast geruchloses Liquidum von 0,885 bis 0,895 spec. Gew. und zwischen 240° und 300° siedend; es wird ebenfalls als Beleuchtungsmaterial verwandt. — Der paraffinhaltige Rückstand, welcher bei der Destillation des Solaröls in den Retorten bleibt, dient als Maschinenschmiere.

Das Paraffin wird in Trichtern, deren untere Mündung mit einem luftverdünnten Raume in Verbindung steht (Lutschapparat) grösstentheils von anhängendem Oele befreit und der Rest desselben durch Schmelzen, starkes Pressen der in Tafeln gegossenen Masse und Behandeln mit überhitztem Wasserdampf entfernt; so gereinigt dient es zur Lichtefabrikation.

Verschiedene Säuren.

§. 563. Nelkensäure, Eugensäure, $C_{10}H_{12}O_2$. — Sie wurde von Bonastre 1827 im Nelkenöl entdeckt und von Stenhouse (Ann. 95, 103) im Zimmtblätteröl von Ceylon nachgewiesen; kommt ferner im Pimentöl — aus den Früchten von Myrtus communis —, dem flüchtigen Oele des brasilianischen Nelkenzimmts — von Persea caryophyllata — und dem Oele des weissen Zimmts — Rinde von Canella alba — vor; in den ersten dieser Oele ist ausserdem ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ enthalten (siehe unten). Ueber die Zusammensetzung des Oels wurden zuerst abweichende Resultate gewonnen (Dumas, Ann. 9, 65; 27, 151. Ettling, Ann. 9, 68. Böckmann, Ann. 27, 155. Stenhouse, Ann. 95, 103) und erst später (Calvi, Ann. 99, 242. Brüning, Ann. 104, 202. Williams, Ann. 107, 238. Cahours, Ann. 108, 320) die schon von Gerhardt vermuthete Formel $C_{10}H_{12}O_2$ festgestellt.

Das Nelkenöl (aus den Blüthenknospen von Caryophyllus aromaticus) wird mit mässig starker Kalilösung behandelt, welche die Nelkensäure löst und einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_8$ ungelöst lässt; die gesonderte alkalische Lösung wird einige Zeit zur vollständigen Entfernung des Kohlenwasserstoffs gekocht, mit einer stärkeren Säure dann die Nelkensäure abgeschieden und diese nach dem Trocknen über Chlorcalcium rectificirt. — Frisch destillirt ist die Säure vollkommen farblos, wird aber bald, auch in vollkommen verschlossenen Gefässen braun, besitzt bei 14° das spec. Gew. 1,0684, siedet bei

251° bis 253°, löst sich nicht in Wasser, schmeckt scharf und brennend und riecht wie die Gewürznelke. — Salpetersäure verwandelt sie in Oxalsäure und ein braunes Harz; Phosphorchlorid, Chlor und Brom bilden nicht bestimmt charakterisirte, zähe, nicht flüchtige Producte, die Chlorüre der Säuren bilden mit ihr krystallisirbare Verbindungen (Cahours).

Das Bariumsalz liefert bei der Destillation mit überschüssigem Baryt unter anderen Producten einen bei 142° siedenden Kohlenwasserstoff, wie es scheint C_9H_{12} zusammengesetzt (Church, Journ. f. prakt. Chem. 65, 384). Nach Calvi (l. c.) soll bei der Destillation mit Aetzbaryt die Nelkensäure in ein isomerisches, in Kalilauge aber nicht mehr lösliches Oel verwandelt werden. — Die Nelkensäure reagirt sauer und bildet mit den Metallen krystallisirende Salze, die sich jedoch leicht braun färben und beim Abdampfen ihrer Lösungen Säure verlieren.

Nelkensaures Ammonium wird durch Einleiten von trocknem Ammoniak in Nelkenöl und Waschen des Products mit Aether in schönen Krystallblättern erhalten, die etwas über 0° schmelzen und Ammoniak verlieren. — Nelkensaures Kalium fällt in weissen Krystallblättchen auf Zusatz von Kalilösung und Weingeist zur Nelkensäure; das Salz scheint $C_{10}H_{11}KO_2, C_{10}H_{12}O_2 + H_2O$ zusammengesetzt zu sein und zersetzt sich schon bei 100°. — Nelkensaures Barium, $C_{10}H_{11}BaO_2$, scheidet sich auf Zusatz von verdünntem Barytwasser zur weingeistigen Lösung der Säure in weissen Krystallblättchen ab, die sich aus Wasser und Weingeist unzersetzt umkrystallisiren lassen.

Nelkensäure-Aethyläther, $C_{10}H_{11}(C_2H_5)O_2$. — Er wird aus der Kaliumverbindung und Jodäthyl dargestellt und durch Waschen mit Kali und Destillation gereinigt. — Farblose, neutrale, entfernt nach Gewürznelken riechende Flüssigkeit, die gegen 240° siedet.

Benzeugenyl, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}O\\C_7H_5O\end{matrix}\right\}O$. — Nelkensäure und Benzoylchlorür erhitzt man bis zum Aufhören der Salzsäureentwickelung, vermischt nach dem Erkalten mit Kalilauge und krystallisirt das darin Unlösliche aus kochendem Alkohol. — Farblose Nadeln, unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in heissem Alkohol und Aether, zwischen 50° und 55° schmelzend und über 360° unzersetzt siedend. Wässrige concentrirte Kalilauge verändert die Verbindung auch beim Kochen nicht, mit festem Aetzkali geschmolzen entstehen Benzoesäure und Nelkensäure.

Tolueugenyl, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}O\\C_8H_7O\end{matrix}\right\}O$. — Gleicht vollkommen der vorigen Verbindung.

Cumeugenyl, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}O\\C_{10}H_{11}O\end{matrix}\right\}O$. — Farblose Tafeln, die schon in niedriger Temperatur schmelzen und über 400° sich verflüchtigen.

Anisylchlorür bildet ein den vorigen ähnliches Product.

Eugensäure verschluckt mit Begierde Cyansäuredämpfe und verwandelt sich in eine dicke Masse, die aus der Lösung in heissem Alkohol lange glänzende Nadeln von Eugenallophansäure, $C_{12}H_{14}N_2O_4$ (vergl. §. 168) liefert. Sie ist nicht in Wasser, wenig in

kaltem Alkohol, leicht in heissem Alkohol und in Aether löslich, ohne Geruch und Geschmack, zersetzt sich nicht an der Luft, liefert beim Erhitzen Eugensäure und Cyanursäure, beim Zusammenreiben mit Barythydrat allophansaures und eugensaures Barium, scheint aber mit weingeistigem Kali kein allophansaures Kalium zu geben (Baeyer, Ann. 114, 163).

Der Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ im Nelkenöl siedet bei 251° (Williams; 255° Brüning), besitzt bei 14° das spec. Gew. 0,9016, riecht dem Terpentinöl ähnlich, löst sich schwierig in Weingeist und absorbirt Salzsäuregas ohne damit eine feste Verbindung zu geben (Ettling. Brüning. Williams l. c.).

Nach Sobrero (Ann. 54, 87) geht bei trockner Destillation des reinen Olivils eine Säure über, Pyrolivilsäure, die der Eugensäure sehr ähnlich oder identisch ist. — Das Destillat wird in Aether gelöst und die Lösung in einem Kohlensäurestrome bei allmälig gesteigerter Temperatur destillirt. Die Eigenschaften der über 200° siedenden ölförmigen Pyrolivilsäure stimmen fast vollständig mit den von der Eugensäure angegebenen, nur setzt sich aus der Lösung in Kalilauge kein krystallisirtes Salz ab; auch die Zusammensetzung beider Säuren weicht so wenig von einander ab (Pyrolivilsäure, $2\,C_{10}H_{12}O_2 + H_2O$), dass die Pyrolivilsäure als eine nicht ganz reine Eugensäure betrachtet werden kann.

§. 564. Carmufelsäure, $C_{12}H_{20}O_{16}$ (Muspratt und Danson, Journ. f. prakt. Chem. 55, 25). — Gewürznelken (20 Pfd.) werden wiederholt mit Wasser (270 Pfd.) ausgekocht, die Auszüge eingedampft (auf 54 Pfd.), in 20 bis 30 Th. getheilt, mit kalter Salpetersäure vermischt und mehrere Tage auf dem Sandbade erwärmt; es entwickelt sich heftig riechendes Gas und es scheiden sich weisse Flocken ab, die gesammelt und mit heissem Wasser ausgezogen werden; die beim Abdampfen der Lösung sich abscheidenden Blättchen werden durch Fällen der heissen wässrigen Lösung mit Bleizucker in das Bleisalz verwandelt, welches man mit Schwefelwasserstoff zersetzt.

Die Carmufelsäure bildet nach dem Umkrystallisiren unter Zusatz von Thierkohle farblose, glimmerartige Blättchen, löst sich schwierig in kochendem Wasser, nicht in kaltem Wasser, Weingeist und Aether, schmilzt beim Erhitzen und liefert nach verbrennendem Zucker riechende Dämpfe. Ihre Lösung in den Alkalien giebt mit den Salzen der alkalischen Erden und Metalle Niederschläge: das Bariumsalz st $C_{12}H_{19}BaO_{16}$, das Bleisalz $C_{12}H_{19}PbO_{16}$ zusammengesetzt.

§. 565. Aloin, $C_{17}H_{18}O_7$. — Es ist der purgirend wirkende Stoff der Aloe und wurde von Smith entdeckt und von Stenhouse (Ann. 77, 208) untersucht. — Aloe nennt man den eingedickten Saft mehrerer Aloearten — Aloe soccotrina (Arabien), A. spicata und linguaeformis (Cap der guten Hoffnung), A. vulgaris (Jamaika und Barbados) —; sie besteht aus rothbraunen Massen, mit muschligem, glänzendem Bruch, ist in dünnen Blättchen mit rother Farbe durchscheinend, riecht schwach nach Myrrhe, schmeckt sehr bitter und löst sich in Alkohol und kochendem Wasser. — Beim Kochen mit Salpetersäure entsteht zuerst Aloetinsäure, dann Chrysamminsäure und zuletzt Pikrinsäure und Oxalsäure. Zur Darstellung des Aloins kann nur Barbados-Aloe angewandt werden, in den übrigen Sorten ist es zu sehr mit fremdartigen Bestandtheilen gemengt. — Barbados-Aloe wird mit Sand zerrieben, mit kaltem Wasser ausgezogen und der Auszug im Vacuum zum Syrup verdunstet; an einem kühlen Orte verwandelt sich dieser Syup in einigen Tagen in einen Brei kleiner körniger Krystalle, die man zwischen Papier abpresst und aus höch-

stens 65° warmem Wasser umkrystallisirt. — Aus warmer weingeistiger Lösung krystallisirt das Aloin in blassgelben, sternförmig vereinigten kleinen Nadeln, schmeckt anfangs süss, später sehr bitter, löst sich in Wasser und Alkohol kaum in der Kälte, leichter in der Wärme, verwandelt sich bei 100° allmälig in ein braunes Harz, schmilzt bei 150° und liefert bei trockner Destillation ein flüchtiges Oel und Harz. — In kaustischen und kohlensauren Alkalien löst es sich leicht mit gelber Farbe, die Lösung bräunt sich an der Luft und verharzt; auch beim Kochen mit Säuren tritt Verharzung ein. Chlor fällt aus der wässrigen Lösung einen gelben, amorphen, chlorhaltigen Körper, Brom bildet Bromaloin; Salzsäure und chlorsaures Kalium bilden einen nicht krystallisirenden Syrup, aber kein Chloranil. Rauchende Salpetersäure löst das Aloin in der Kälte mit rother Farbe und concentrirte Schwefelsäure fällt aus der Lösung einen gelben, beim Erhitzen verpuffenden Niederschlag; beim Kochen mit Salpetersäure entsteht Chrysaminsäure.

Bromaloin, $C_{17}H_{15}Br_3O_7$. — Der von überschüssigem Brom in einer wässrigen Aloinlösung hervorgebrachte Niederschlag wird aus heissem Weingeist umkrystallisirt. — Gelbe, glänzende, sternförmig vereinigte Nadeln, sehr leicht in heissem Weingeist, aber weniger als das Aloin in kaltem Wasser und Weingeist löslich.

Aloetinsäure, $2(C_7H_2(NO_2)_2O) + H_2O$? — Sie bildet sich bei der ersten Einwirkung der Salpetersäure auf Aloe (Schunck. Mulder, vergl. Chrysaminsäure). — 1 Th. Aloe erwärmt man mit 8 Th. starker Salpetersäure und verdunstet nach beendigter Einwirkung in gelinder Wärme, wobei sich ein gelbes Pulver — ein Gemenge von Aloetinsäure und Chrysaminsäure — abscheidet, dessen Menge sich auf Zusatz von Wasser noch vermehrt. Der Niederschlag wird mit kochendem Alkohol ausgezogen, der die Chrysaminsäure ungelöst lässt, oder mit kohlensaurem Kalium behandelt und die von chrysaminsaurem Kalium filtrirte Lösung mit Salpetersäure zersetzt. — Die Aloetinsäure ist ein orangefarbenes, krystallinisches Pulver, wenig in kaltem, mehr in kochendem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol löslich. Salpetersäure oxydirt die Aloetinsäure zu Chrysaminsäure, von Kali- und Natronlauge wird sie mit rother, von Ammoniak mit violetter Farbe gelöst. — Aloetinsaures Kalium besteht aus leicht löslichen, rothen, glänzenden Nadeln. — Aloetinsaures Barium, $C_7HBa(NO_2)O + H_2O$, ist ein in Wasser unlösliches Pulver, welches bei der Digestion der Aloetinsäure mit einer Lösung von essigsaurem Barium entsteht.

Chrysaminsäure, $C_7H_2(NO_2)_2O_2$. — Diese Säure entsteht bei Behandlung der Aloe mit Salpetersäure und ist von Schunck (Ann. 39, 1; 65, 234) und Mulder (Journ. f. prakt. Chem. 48, 1) genauer untersucht. — In einem geräumigen Kolben wird 1 Th. Aloe mit 8 Th. starker Salpetersäure gelinde erwärmt, nach beginnender Einwirkung der Kolben vom Feuer entfernt und nach Beendigung der Gasentwickelung der Inhalt in einer Retorte destillirt; wenn die meiste Salpetersäure entfernt ist, wird der Rückstand nochmals mit 3 bis 4 Th. starker Salpetersäure destillirt. Wasser fällt aus dem Rückstande ein Gemenge von Chrysaminsäure und Aloetinsäure, während Oxalsäure und Pikrinsäure in Lösung bleiben. Das Gemenge von Chrysaminsäure und Aloetinsäure wird in einem Mörser mit einer Lösung von kohlensaurem Kalium zerrieben, die gallertartige Masse auf einem Filter mit kaltem Wasser gewaschen und in einer grossen Menge siedenden Wassers ge-

löst, woraus beim Erkalten das chrysaminsaure Kalium in goldgelben Blättchen krystallisirt. Das Kaliumsalz endlich wird in heisser wässriger Lösung mit Salpetersäure zersetzt und die niederfallende Chrysaminsäure so lange mit kaltem Wasser gewaschen, bis dieses nicht mehr gelb, sondern purpurroth abläuft. — Die Chrysaminsäure ist ein gelbes Pulver, meistens amorph, zuweilen auch — wenn sie sich langsam aus salpetersaurer Lösung absetzte — krystallinisch, schmilzt beim Erhitzen unter starker Gasentwickelung und Bildung gelber Dämpfe und verpufft bei raschem Erhitzen; sie schmeckt bitter, löst sich wenig in kaltem Wasser, in etwas grösserer Menge mit purpurrother Farbe in kochendem Wasser und noch leichter in Alkohol und Aether. Mit verdünnten Säuren kann sie ohne Zersetzung gekocht werden, von heisser concentrirter Salpetersäure wird sie in Pikrinsäure, von siedender concentrirter Schwefelsäure unter Entwickelung von Untersalpetersäure, schwefliger Säure, Kohlensäure und Kohlenoxyd in eine in Wasser unlösliche, violette Substanz (Chryjodin, Mulder) verwandelt. Trocknes Chlor entwickelt in der Wärme Salzsäure, wässriger Chlorkalk bei der Destillation Chlorpikrin. — Die Lösung kaustischer Alkalien und alkalischer Erden lösen die Chrysaminsäure unter Zersetzung mit schwarzbrauner Farbe (nach Mulder enthalten die Lösungen Chrysatrinsäure, die durch Säuren nicht gefällt wird, nach Schunck scheiden Säuren aus der Lösung braune Aloeresinsäure ab). — Trocknes Ammoniakgas bildet bei 100° mit der Chrysaminsäure unter Wasserentwickelung Chrysamid, welches auch aus der Lösung der Chrysaminsäure in heissem wässrigem Ammoniak anschiesst. — Reducirende Substanzen — Schwefelkalium, Zinnchlorür — verwandeln die Chrysaminsäure in Hydrochrysamid; Schwefelammonium färbt sie violett, beim Erwärmen indigblau; schweflige Säure durch die ammoniakalische Lösung geleitet färbt sie zuerst violett, dann braun.

Die Salze der Chrysaminsäure krystallisiren meistens in kleinen Nadeln oder Schuppen, besitzen goldgrünen Metallglanz, sind alle schwer löslich in Wasser und verpuffen heftig beim Erhitzen. — Das Kaliumsalz, $2(\mathrm{C_7HK(N\Theta_2)_2\Theta_2}) + 3\mathrm{H_2\Theta}$, bildet goldgrüne Blättchen, die sich ziemlich leicht in kochendem, aber erst in 1250 Th. kaltem Wasser lösen. — Das Natriumsalz, $2(\mathrm{C_7HK(N\Theta_2)_2\Theta_2}) + 3\mathrm{H_2\Theta}$, gleicht dem Kaliumsalz und ist ebenso schwer löslich. — Das Bariumsalz, $2(\mathrm{C_7HBa(N\Theta_2)_2\Theta_2}) + 5\mathrm{H_2\Theta}$, ist ein zinnoberrother, in Wasser unlöslicher Niederschlag. — Das Silbersalz ist dunkelviolett und unlöslich in Wasser.

Amide der Chrysaminsäure. — Aus der Lösung der Chrysaminsäure in heissem Ammoniak krystallisiren beim Erkalten grüne metallisch glänzende Nadeln (Schunck); oder behandelt man die Chrysaminsäure mit überschüssigem Ammoniak, wäscht die entstandene Gallerte mit Wasser und trocknet bei 100°, so bleibt ein dunkelviolettes, amorphes Pulver, das aus der Lösung in kochendem Wasser in goldgrünen Blättchen krystallisirt (Mulder). — Aus diesen Krystallen entwickelt Kali schon in der Kälte Ammoniak, kalte Säuren scheiden aber keine Chrysaminsäure aus; beim Kochen mit concentrirten Säuren werden dagegen ein Ammoniumsalz und Chrysaminsäure gebildet. Die wässrige Lösung der Krystalle giebt mit Chlorbarium und Ammoniak einen Niederschlag, der $\mathrm{C_7H_4Ba(N\Theta_2)_2N\Theta_2}$ zusammengesetzt ist; reibt man die Krystalle mit einer Lösung von kohlensaurem Kalium zusammen, wäscht mit kaltem Wasser und löst den Rückstand in heissem Wasser, so krystallisirt eine Kaliumverbindung, die im Aeussern dem chrysaminsauren Kalium gleicht, aber mit

Kalilauge — wie auch die vorhin erwähnte Bariumverbindung — Ammoniak entwickelt. — Das Verhalten der Chrysaminsäure gegen Ammoniak bedarf, um es erklären zu können, einer neuen Untersuchung. Nach Gerhardt (Traité 4, 253) giebt es zwei Amide der Chrysaminsäure:

Chrysamid, $\left.\begin{matrix}\mathrm{C_7\,H\,(N\,\Theta_2)_2\,\Theta} \\ \mathrm{H} \\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{N}$, und Chrysamidsäure, $\left.\begin{matrix}\mathrm{N\,(C_7\,H\,(N\,\Theta_2)_2\,\Theta)\,H_2} \\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{N}$, die leicht in einander übergehen, ersteres in letztere durch Aufnahme von $\mathrm{H_2\Theta}$, letztere in ersteres durch Abgabe von $\mathrm{H_2\Theta}$. — Die von Mulder und Schunck ausgeführten Analysen der Krystalle, welche aus Chrysaminsäure und Ammoniak sich bilden, führen zu einer Formel, die zwischen den beiden genannten liegt, sie waren daher wohl ein Gemenge des Chrysamid mit Chrysamidsäure.

Hydrochrysamid, $\mathrm{C_7H_6(N\Theta_2)N\Theta}$, ($\mathrm{C_7H_4(N\Theta_2)(NH_2)\Theta}$?). — In die kochende Schwefelkaliumlösung, welche überschüssige Kalilauge enthält, wird Chrysaminsäure getragen; aus der blauen Lösung scheiden sich Krystallnadeln ab, die aus kochender Kalilauge umkrystallisirt werden. — Indigblaue, fast schwarze Nadeln, die beim Erhitzen blaue Dämpfe und ein aus blauen Nadeln bestehendes Sublimat geben, zum grössten Theil aber unter Ammoniakentwickelung ohne Verpuffung zersetzt werden, sich nicht in Wasser, wenig in Weingeist lösen, leichter von den kohlensauren und kaustischen Alkalien gelöst und von Säuren aus dieser Lösung wieder gefällt werden (Schunck).

§. 566. Chelidonsäure, $\mathrm{C_7H_4\Theta_6}$ (sie enthält Θ weniger als die Meconsäure; Probst, Ann. 29, 113. Lerch, Ann. 57, 273. Wilde). — Sie findet sich in allen Theilen von Chelidonium majus, in grösster Menge zur Blüthenzeit; im jungen Kraute kommt Chelidonsäure nur in Spuren, aber viel Aepfelsäure vor. — Der ausgepresste Saft wird durch Erhitzen coagulirt, filtrirt, mit geringen Mengen Salpetersäure angesäuert (auf 20 Pfd. Saft 1 Drachme Salpetersäure von 1,30 spec. Gew. Hutstein, Jahresber. 1851, 431) und mit salpetersaurem Blei gefällt. Durch die Salpetersäure wird das äpfelsaure Blei in Lösung gehalten, während das chelidonsaure Blei niederfällt; ist zu viel Salpetersäure zugesetzt, so bleibt auch chelidonsaures Blei in der Flüssigkeit, welches durch überschüssiges salpetersaures Blei ebenfalls gelöst wird. Der Niederschlag — chelidonsaures Blei und Calcium — wird mit Wasser angerührt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt (welches mehrtägiges Einleiten erfordert), die vom Schwefelblei getrennte Flüssigkeit mit kohlensaurem Calcium neutralisirt, nach Zusatz von etwas Thierkohle bis zur Salzhaut eingedampft und das Filtrat zur Krystallisation hingestellt. Das chelidonsaure Calcium wird mit kohlensaurem Ammonium und das chelidonsaure Ammonium endlich mit Salzsäure zersetzt.

Die Chelidonsäure krystallisirt beim langsamen Abdampfen der Lösung in langen, seideglänzenden Nadeln mit 3 Mol. Krystallwasser auf 2 Mol. Säure, beim raschen Abkühlen der heiss gesättigten Lösung in feinen verfilzten Nadeln, die nur 1 Mol. Krystallwasser enthalten; sie verwittert an der Luft und verliert über Schwefelsäure und bei 100° ihr Krystallwasser vollständig, bei 150° verliert sie wieder Wasser und bei 220° bis 225° wird sie weich, entwickelt Kohlensäure und der Rückstand tritt an heisses Wasser eine neue, in harten gelblichen Krusten krystallisirende Säure ab. Die bei 100° getrocknete Säure löst sich in 166 Th. Wasser von 8° und in 26 Th. kochendem Wasser, in etwa 700 Th. Weingeist von 22°. In Säuren ist sie nicht viel löslicher als in Wasser, von heisser Salzsäure wird sie nicht zer-

setzt, concentrirte Schwefelsäure löst sie in der Kälte unverändert, beim Erwärmen tritt Färbung und Gasentwickelung ein; Salpetersäure zersetzt sie schwierig. — Wird Brom zu mit Wasser angerührter Chelidonsäure gefügt und die Einwirkung durch Wärme unterstützt, so scheidet sich am Boden ein schweres Oel ab. Bei der Destillation geht mit den Wasrerdämpfen Bromoform über, während das in der Retorte zurückbleibende Oel krystallinisch erstarrt. Dieser Rückstand löst sich in Aether und krystallisirt beim Verdunsten desselben wieder heraus; die Krystalle sind unlöslich in Sodalösung, löslich in Ammoniak, schmelzen bei etwa 100° und sind $\mathrm{C_3HBr_5O}$ zusammengesetzt, also wahrscheinlich fünffach gebromtes Aceton. Bei der Zersetzung der Chelidonsäure entsteht endlich noch Oxalsäure. Die Zersetzung der Chelidonsäure erfolgt mithin nach der Gleichung:

$$\mathrm{C_7H_4O_6 + 10Br + 3H_2O = C_3HBr_5O + 2C_2H_2O_4 + 5HBr}$$

(Wilde). — Die Chelidonsäure löst Eisen und Zink unter Wasserstoffentwickelung und bildet drei Reihen von Salzen.

Die dreibasischen Salze, $\mathrm{C_7HM_3O_6}$, sind gelb gefärbt, die der Alkalimetalle leicht löslich, krystallisirbar und ziehen Kohlensäure aus der Luft an, die der übrigen Metalle nicht oder schwer löslich.

Die zweibasischen Salze, $\mathrm{C_7H_2M_2O_6}$, sind farblos und entstehen, wenn eine verdünnte Lösung der Chelidonsäure mit den kohlensauren Salzen neutralisirt wird; sie sind meistens löslich und krystallisirbar. Von den Säuren werden sie in einbasische, von den Alkalien unter Eintreten der gelben Färbung in dreibasische Salze übergeführt. Sie reagiren nicht auf Lackmus.

Die einbasischen Salze, $\mathrm{C_7H_3MO_6}$, werden aus den vorhergehenden durch Zusatz einer verdünnten Mineralsäure oder von Chelidonsäure ($^1/_3$ Gew. auf 1 Gew. des zweibasischen Salzes) dargestellt, sind krystallisirbar, zerlegen sich aber bei häufigem Umkrystallisiren unter Bildung zweibasischer Salze. Sie reagiren sauer.

Chelidonsaures Ammonium. Zweibasisches, $\mathrm{C_7H_2(NH_4)_2O_6 + 2H_2O}$. Seideglänzende Nadeln, die durch Zersetzen des zweibasischen Calciumsalzes mit kohlensaurem Ammonium und Verdunsten des Filtrats gewonnen werden; sie schmelzen bei 160°, entwickeln kohlensaures Ammonium und hinterlassen eine eigenthümliche Säure. — Chelidonsaures Natrium. Einbasisches, $\mathrm{C_7H_3NaO_6 + 2H_2O}$. Feine Nadeln. — Zweibasisches, $\mathrm{C_7H_2Na_2O_6 + 4H_2O}$. Es ist sehr leicht löslich und efflorescirt in Nadeln beim Verdunsten der Lösung an der Luft. — Chelidonsaures Barium. Zweibasisches, $\mathrm{C_7H_2Ba_2O_6 + H_2O}$ (bei 100°). Schwer lösliches Krystallpulver, das aus Chelidonsäure und Barytwasser gewonnen wird. — Dreibasisches, $\mathrm{C_7HBa_3O_6 + 3H_2O}$. Citronengelbes Pulver, das Chlorbarium aus der heissen, mit Ammoniak übersättigten Lösung der Chelidonsäure fällt. Aus der Lösung in heisser Salzsäure schiessen Krystalle $\mathrm{C_7H_3BaO_6, C_7H_4O_6 + 2H_2O}$ an. — Chelidonsaures Calcium. Zweibasisches, $\mathrm{C_7H_2Ca_2O_3 + 3H_2O}$ (bei 100°). Die Chelidonsäure wird mit kohlensaurem Calcium gekocht. Seideglänzende, in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser leicht lösliche Nadeln. Aus der Lösung in heisser Salzsäure scheiden sich Nadeln, $\mathrm{C_7HCa_3O_6, C_7H_4O_6 + 2H_2O}$, ab. — Dreibasisches, $\mathrm{C_7HCa_3O_6 + 3H_2O}$ (bei 100°). Es scheidet sich als gelbes, amorphes Pulver ab, wenn das zweibasische Salz mit Ammoniak gekocht oder das mit Ammoniak vermischte Natriumsalz mit Chlorcal-

cium gefällt wird. — Chelidonsaures Eisen wird durch Eisenchlorid als röthlichgelber Niederschlag aus der Lösung eines chelidonsauren Salzes gefällt. — Chelidonsaures Blei. Zweibasisches, $C_7H_2Pb_2O_6 + H_2O$. In kaltem Wasser wenig lösliche, glänzende Blättchen, die salpetersaures Blei aus der verdünnten Lösung des zweibasischen Calciumsalzes fällt. — Dreibasisches, $C_7HPb_3O_6$. Das vorhergehende Salz wird mit Ammoniak behandelt, oder das zweibasische Calciumsalz mit Bleiessig gefällt; gelber, amorpher Niederschlag. — Ein basisches Salz, $2(C_7HPb_3O_6),3Pb_2O$, scheidet sich beim Vermischen einer heissen, mit Ammoniak versetzten Lösung des zweibasischen Calciumsalzes mit Bleiessig aus. — Chelidonsaures Silber. Einbasisches, $C_7H_3AgO_6 + H_2O$. Die langen Nadeln des zweibasischen Salzes verwandeln sich nach 24 Stunden in der Flüssigkeit in eine schwere, körnig krystallinische Masse, die aus der Lösung in heisser verdünnter Salpetersäure glänzende Nadeln des einbasischen Salzes liefert (Wilde). — Zweibasisches, $C_7H_2Ag_2O_6$. Ein chelidonsaures Alkali wird mit salpetersaurem Silber zersetzt. — Lange, farblose, seideglänzende Nadeln, löslich in Wasser und erst bei 140° bis 150° sich schwärzend und zersetzend. — Dreibasisches, $C_7HAg_3O_6$. Gelber, leicht veränderlicher Niederschlag, welcher von salpetersaurem Silber in der mit Ammoniak vermischten Lösung des zweibasischen Calciumsalzes hervorgebracht wird. — Chelidonsaures Silber-Calcium, $C_7HAg_2CaO_6 + H_2O$, ist ein hellgelber Niederschlag, welcher beim Vermischen concentrirter Lösungen von salpetersaurem Silber und mit Ammoniak versetztem zweibasischem chelidonsaurem Calcium sich bildet.

§. 567. Chelidoninsäure, $C_{14}H_{22}O_{13}$(?). — Von Zwenger (Ann. 14, 350) in Chelidonium majus entdeckt. — Das zur Blüthezeit gesammelte und zerstossene Kraut wird mit Sodalösung ausgekocht, der Auszug nach der Uebersättigung mit Essigsäure mit Bleizucker gefällt und aus der vom Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit durch vorsichtigen Zusatz von basisch essigsaurem Blei das chelidoninsaure Blei abgeschieden. Dieses Bleisalz wird mit heissem Wasser angerührt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt, die vom Schwefelblei filtrirte Flüssigkeit im Wasserbade zum Syrup verdunstet und dieser mit kochendem Aether ausgezogen. Die ätherische Lösung liefert nach dem Abdestilliren des Aethers harte, warzige, gelb gefärbte Krystalle der Chelidoninsäure, die durch vorsichtige Sublimation gereinigt werden. — Die Chelidoninsäure ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, krystallisirt aus der wässrigen Lösung in harten, farblosen Tafeln, riecht bei schwachem Erwärmen angenehm aromatisch, schmilzt bei etwa 195° und erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch, sublimirt zum Theil schon vor dem Schmelzen und der Dampf reizt in hohem Grade zum Husten. Salpetersäure oxydirt sie zu Oxalsäure. — Sie reagirt stark sauer, löst kohlensaure Salze und metallisches Eisen unter Wasserstoffentwickelung, wird nicht von Bleizucker, jedoch von Bleiessig weiss und krystallinisch gefällt; dieser Niederschlag ($C_{14}H_{16}Pb_6O_{13}$?) löst sich in überschüssigem Bleiessig und in freien Säuren. Salpetersaures Silber erzeugt einen weissen, krystallinischen Niederschlag.

§. 568. Mellithsäure, Honigsteinsäure, $C_4H_2O_4$. — Die Aluminiumverbindung dieser Säure findet sich in einigen Braunkohlenlagern (z. B. Artern in Thüringen) und ist in der Mineralogie unter dem Namen Honigstein bekannt. — Die Säure wurde 1799 von Klaproth entdeckt und vorzüglich von Wöhler (Ann. 37, 263), Schwarz (Ann. 66, 46), Karmrodt (Ann. 81, 164), Erdmann und Marchand (Ann. 68, 331) und Erdmann (Ann. 80, 281) untersucht.

Gepulverter Honigstein wird anhaltend mit kohlensaurem Ammonium gekocht, die Flüssigkeit nach Zusatz von kaustischem Ammoniak filtrirt, die Lösung des entstandenen mellithsauren Ammoniums zur Krystallisation gebracht, dieses Salz bis zur vollständigen Zersetzung mit Barytwasser gekocht, das mellithsaure Barium endlich mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und das Filtrat zur Krystallisation verdunstet. — Die Mellithsäure krystallisirt in weissen, sehr sauren Nadeln, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, verändert sich nicht an der Luft, schmilzt beim Erhitzen und liefert bei trockner Destillation Pyromellithsäure. — Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure lassen sie selbst beim Kochen unverändert, Brom und Jodwasserstoffsäure zeigen bei 100⁰ im zugeschmolzenen Rohre keine Einwirkung. — Die Mellithsäure ist zweibasisch. Ihre Salze entwickeln beim Erhitzen einen an Cumarin erinnernden Geruch.

Mellithsaures Ammonium. Neutrales, $C_4(NH_4)_2\Theta_4 + 3H_2\Theta$. Es schiesst in Krystallen an, welche zwei verschiedenen, zum rhombischen Systeme gehörenden Formen angehören und welche sich auch dadurch unterscheiden, dass die einen nur langsam, die anderen so wie man sie aus der Mutterlauge nimmt, Wasser abgeben und undurchsichtig werden. Bei 150⁰ verlieren sie Wasser und Ammoniak und verwandeln sich in Paramid und euchronsaures Ammonium; über 160⁰ treten andere Zersetzungsproducte auf; beim Erhitzen in einer Retorte auf 300⁰ bis 350⁰ entweichen Wasser und kohlensaures Ammonium und es bildet sich ein blaugrünes, halb geschmolzenes und ein weisses krystallinisches Sublimat, während der Rückstand Kohle, gelbe, glänzende Nadeln und eine in Wasser lösliche, saure Substanz enthält. Die Lösung des mellithsauren Ammoniums verliert beim Kochen Ammoniak. — Saures, $2C_4H(NH_4)\Theta_4, C_4H_2\Theta_4 + 4H_2\Theta$. Mellithsaures Kupfer-Ammonium wird mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Prismen. — Mellithsaures Kalium. Neutrales, $C_4K_2\Theta_4 + 3H_2\Theta$. Verwitternde, dem Ammoniumsalz isomorphe Krystalle. — Saures, $C_4HK\Theta_4 + 2H_2\Theta$. In Wasser leicht lösliche, grosse, durchsichtige Prismen. — Wird die concentrirte Lösung des neutralen Salzes so lange mit Salpetersäure vermischt, als noch ein Niederschlag entsteht, und dieser durch Erwärmen mit der Flüssigkeit gelöst, so scheiden sich beim Erkalten schwer lösliche Prismen, $4C_4HK\Theta_4, NK\Theta_3 + 3H_2\Theta$, ab. — Mellithsaures Barium. Neutrales, $C_4Ba_2\Theta_4 + H_2\Theta$. Chlorbarium erzeugt in der concentrirten Lösung des Ammoniumsalzes einen Niederschlag, der sich bald in Blättchen verwandelt. — Mellithsaures Calcium. Weisser Niederschlag, der nach dem Trocknen seideglänzende Nadeln bildet. — Mellithsaures Magnesium. Neutrales, $C_4Mg_2\Theta_4 + 6H_2\Theta$. Heisse Mellithsäurelösung wird mit kohlensaurem Magnesium gesättigt, beim Erkalten scheiden sich Oeltropfen ab, die an der Luft krystallinisch werden; auf Zusatz von Weingeist setzt die Lösung kleine Prismen mit $7H_2\Theta$ ab. — Mellithsaures Aluminium, $C_{12}(\overset{\prime\prime\prime}{al_2})_3\Theta_{12} + 18H_2\Theta$. Das Kaliumsalz bringt in der Alaunlösung einen krystallinischen Niederschlag hervor. Es findet sich als Mineral, Honigstein, in durchscheinenden, honiggelben Quadratoktaedern von 1,597 spec. Gew., die beim Reiben elektrisch werden, sich in Salpetersäure lösen und von Alkalien unter Abscheidung der Thonerde zersetzt werden. — Mellithsaures Kupfer. Neutrales, $C_4Cu_2\Theta_4 + 4H_2\Theta$. Der flockige Niederschlag, welchen Mellithsäure in einer heissen Lösung des essigsauren Kupfers hervorbringt, wird beim Auswaschen krystallinisch. Bei trockner Destillation desselben treten Wasser, ein aus gelben, glänzenden Blättchen bestehendes Sublimat, weisse Dämpfe, die sich zu sternförmig gruppirten Nadeln condensiren, und eine ölige Flüssigkeit auf; das Destillat löst sich theilweise in heissem Wasser und beim Erkalten der Lösung schiessen gelbe Nadeln an. — Saures, $C_4Cu_2\Theta_4, C_4HCu\Theta_4 + 8H_2\Theta$. Beim Vermischen kalter Lösungen von Mellithsäure und essigsaurem Kupfer entsteht eine blaue Gallerte, in der sich allmälig Krystalle bilden und die beim Trocknen krystallinisch wird. — Mellithsaures Kupfer-Ammonium, $C_4Cu_2\Theta_8, C_4Cu(NH_4)\Theta_4 + 8H_2\Theta$. Ein aus mikroskopischen Prismen bestehender Niederschlag, den mellithsaures Ammonium in

Kupfervitriol hervorbringt. — Mellithsaures Blei. Neutrales, $C_4Pb_2O_4$. Weisser Niederschlag, beim Fällen der Bleizuckerlösung mit Mellithsäure entstehend. — Mellithsaures Silber. Neutrales, $C_4Ag_2O_4$. Weisser, glänzender Niederschlag, aus mikroskopischen, farblosen Tafeln bestehend. Er schwärzt sich bei 100° im Wasserstoff und liefert Wasser. Mit Jod erhitzt entstehen Jodsilber und ein weisses, saures, in Wasser leicht lösliches, krystallinisches Sublimat. — Mellithsaures Silber-Kalium scheidet sich in kleinen Prismen aus einer Mischung von salpetersaurem Silber, mellithsaurem Kalium und Salpetersäure ab.

Aethylmellithsäure. Nur das Bariumsalz, $C_4(C_2H_5)BaO_4$, ist bekannt. — Man kocht Mellithsäure mit wenig Schwefelsäure und absolutem Alkohol in einem Apparat, der das Zurückfliessen des Condensirten gestattet, sättigt mit Baryt und verdunstet das Filtrat im Vacuum. — Gummiartige, amorphe, in Wasser leicht lösliche Masse, die auf Wasser geworfen in rotirende Bewegung geräth, sich bei 100° zum Theil zersetzt und deren Lösung mit Metallsalzen keine Niederschläge giebt.

Wird Mellithsäure längere Zeit mit absolutem Alkohol gekocht und die Flüssigkeit abgedampft, so bleibt eine durchscheinende, amorphe Masse, welche beim Behandeln mit Wasser ein weisses Pulver zurücklässt; dieses ist schmelzbar, löslich in Weingeist und bildet mit Ammoniak eine krystallinische Substanz.

Mellithsäure-Aethyläther, $C_4(C_2H_5)_2O_4$ (Limpricht und Scheibler). — Auf mellithsaures Silber lässt man Jodäthyl einwirken. — Beim Verdunsten seiner Lösung in absolutem Alkohol über Schwefelsäure bleibt er als farbloses, sehr zähes Liquidum, das sich beim Erhitzen zersetzt. In wässrigem Ammoniak löst er sich sofort unter Abscheidung rhombischer Blättchen von Mellamid; beim Verdunsten der davon abgegossenen Lösung über Schwefelsäure krystallisirt mellaminsaures Ammonium, in büschelförmig vereinigten, leicht löslichen, feinen Nadeln, deren Lösung auf Zusatz von Salzsäure Mellaminsäure in Oeltropfen abscheidet.

Mellimid, Paramid, $\left.\begin{matrix} C_4\overset{\prime\prime}{O_2} \\ H \end{matrix}\right\} N$ (Wöhler, Schwarz). — Gepulvertes mellithsaures Ammonium wird auf einer Porzellanschale unter häufigem Umrühren so lange auf 150° bis 160° erhitzt, als noch Geruch nach Ammoniak wahrnehmbar ist, und der gelbe, pulverige Rückstand mit Wasser behandelt, der Mellimid als weisses Pulver ungelöst lässt und euchronsaures Ammonium auflöst. — Das Mellimid ist eine weisse, geruchlose und geschmacklose Masse, die an der Luft gelb wird, sich nicht in Wasser, Alkohol, Salpetersäure und Königswasser löst, von heisser Schwefelsäure gelöst, von Wasser wieder gefällt wird, bei 200° unverändert bleibt, in höherer Temperatur Cyanammonium, ein gelbes, krystallinisches und bläuliches, halb geschmolzenes Sublimat liefert und Kohle hinterlässt. — Bei anhaltendem Kochen mit Wasser oder beim Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 200° entsteht saures, mellithsaures Ammonium. — Alkalien lösen das Mellimid und nach kürzerer Zeit wird es wieder unverändert von Salzsäure aus der Lösung gefällt, aber bei längerem Stehen entwickelt sich Ammoniak und es scheint sich zuerst Euchronsäure, dann Mellithsäure zu bilden. — Die ammoniakalische Lösung giebt mit salpetersaurem Silber einen gelatinösen Niederschlag, der bei 150°

gelb wird und dann wahrscheinlich $C_4(NH_3Ag)NO_2$, bei 200° unter Ammoniakentwickelung braun wird und dann wahrscheinlich C_4AgNO_2 zusammengesetzt ist.

Euchronsäure, $C_{12}H_4N_2O_8 \left(\begin{array}{l} \left.\begin{array}{r}H_2\\ C_4O_2\end{array}\right\}N_2 \\ \left.\begin{array}{r}(C_4O_2)_2\\ H_2\end{array}\right\}O_2\end{array} ?\right)$ (Wöhler, Schwarz). — Nach Gerhardt ist die von Wöhler Euchronsäure genannte Verbindung, deren Analyse zu obiger Formel führte, wahrscheinlich mit Mellimid verunreinigte Mellaminsäure, $C_4H_3NO_3$, denn das zur Analyse benutzte Präparat war bei 200° getrocknet, bei welcher Temperatur allerdings eine Umwandlung der Aminsäure in das Imid sehr möglich ist. Aber auch die (bei 150° bis 200° getrockneten) Salze der Euchronsäure stimmen sehr nahe zur Formel $C_{12}H_4N_2O_8$, daher diese noch beibehalten werden muss. — Die Euchronsäure wird beim Erhitzen des mellithsauren Ammoniums erhalten (siehe Mellimid) und kann sich nach der Gleichung:

$$\underbrace{2\,C_4H(NH_4)O_4, C_4H_2O_4}_{\text{Saures mellithsaures Ammonium.}} - 4\,H_2O = \underbrace{C_{12}H_4N_2O_8}_{\text{Euchronsäure.}}$$

bilden. — Die beisse, concentrirte Lösung des Ammoniumsalzes wird mit Salzsäure vermischt und die beim Erkalten sich abscheidende Euchronsäure aus heissem Wasser umkrystallisirt. — Die Euchronsäure besteht aus kleinen, sehr sauer reagirenden, in kaltem Wasser wenig löslichen Prismen. Beim Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 200° entsteht saures mellithsaures Ammonium.

Bringt man die Lösung der Euchronsäure auf metallisches Zink, so setzt sich darauf eine Substanz von schön blauer Farbe, Euchron genannt, ab; man kann sie vom Zink durch Eintauchen desselben in verdünnte Salzsäure ablösen und sie bildet dann eine schwarze, zinkfreie Masse, die bei der geringsten Erwärmung wieder weiss und in Euchronsäure verwandelt wird und mit Kali oder Ammoniak purpurfarbene, an der Luft sich entfärbende Lösungen bildet. — Die mit Eisenchlorür vermischte Lösung der Euchronsäure giebt mit Kali einen violetten Niederschlag.

Euchronsaures Ammonium, $C_{12}H_2(NH_4)_2N_2O_8$. Weisse, kaum krystallinische Krusten. — Das Barium-, Blei- und Silbersalz, $C_{12}Ag_4NO_8$, sind gelbe Niederschläge.

Pyromellithsäure, $C_{10}H_6O_8 + 2\,H_2O$ (Erdmann (l. c.) giebt der Pyromellithsäure die Formel $C_5H_2O_4$, Gerhardt stellte die wahrscheinlichere und mit den Analysen sehr gut übereinstimmende Formel $C_{10}H_6O_8$ auf, nach welcher die Bildung nach der Gleichung: $3\,C_4H_2O_4 = 2\,CO_2 + C_{10}H_6O_8$ erfolgt). — Mellithsäure wird bei möglichst niedriger Temperatur in einer Retorte destillirt, wobei sich Kohlensäure, sehr wenig Kohlenoxyd, Wasser und ein krystallinisch erstarrendes Oel — die Pyromellithsäure — entwickeln, während Kohle zurückbleibt. Die unreine Säure wird in das Natriumsalz verwandelt, welches durch Krystallisation gereinigt und mit Salzsäure zersetzt wird. — Oder es wird ein mellithsaures Salz mit concentrirter Schwefelsäure destillirt. — Die Pyromellithsäure krystallisirt in Prismen, ist wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser und in Alkohol löslich, verliert bei 100° das Krystallwasser, schmilzt in höherer Temperatur und sublimirt unter theilweiser Zersetzung. Sie wird von Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure und Königswasser in der Siedhitze nicht zersetzt.

Die Pyromellithsäure ist einbasisch.

Die pyromellithsauren Alkalimetalle krystallisiren. — Pyromellithsaures Barium und Calcium sind weisse Niederschläge. — Pyromellithsaures Blei, $C_{10}H_2Pb_4O_8 + H_2O$, ist ein weisser, krystallinischer Niederschlag. — Pyromellithsaures Silber, $C_{10}H_2Ag_4O_8$, ist ebenfalls ein weisser, krystallinischer Niederschlag.

§. 569. Sorbinsäure und Parasorbinsäure, $C_6H_8O_2$ (Hofmann, Ann. 110, 129). — Wie Merck beobachtete, geht bei der Destillation des Saftes unreifer Vogelbeeren, nachdem vorher durch unvollständige Sättigung mit Kalkmilch äpfelsaures Calcium gefällt ist, eine saure Flüssigkeit über, die nach der Sättigung mit Soda und Eindampfen im Wasserbade beim Uebersättigen mit Schwefelsäure ein braunes Oel abscheidet. Bei der Destillation giebt dieses Oel eine eigenthümlich aromatisch, im concentrirten Zustande betäubend riechende Flüssigkeit, die Parasorbinsäure; sie besitzt bei 15^0 das spec. Gew. 1,068, siedet bei 221^0 und lässt dabei jedesmal einen durchsichtigen, harzigen Rückstand, löst sich nicht unbeträchtlich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether und besitzt den Charakter einer schwachen Säure. Die Lösung in Alkalien, Kalk- und Barytwasser liefert beim Verdunsten harzige Rückstände, die ammoniakalische Lösung giebt mit Silber einen weissen, gallertartigen Niederschlag, $C_6H_7AgO_2$. — Die ölige Parasorbinsäure verwandelt sich bei gelinderem Erwärmen mit Kalihydrat, Kochen mit starker Salzsäure oder gelindem Erwärmen ihrer Lösung in concentrirter Schwefelsäure in die isomerische Sorbinsäure. Zolllange, weisse Krystallnadeln, ohne Geruch, kaum in kaltem, wenig in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich; die trockne Säure schmilzt bei 134^0,5 und verflüchtigt sich in höherer Temperatur unverändert, mit weniger Wasser, als zur Lösung nothwendig ist, gekocht, tritt ebenfalls Schmelzung ein. — Sorbinsaures Barium, $C_6H_7BaO_2$, bildet silberglänzende Schuppen, die in kaltem Wasser leichter löslich sind als in heissem. — Sorbinsaures Silber, $C_6H_7AgO_2$, ist ein weisser, kaum krystallinischer Niederschlag.

Sorbinsäure-Aethyläther, $C_6H_7(C_2H_5)O_2$, durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Sorbinsäure dargestellt, ist eine farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit, die leichter als Wasser ist und bei 195^0,5 siedet.

Sorbylchlorid, aus der Sorbinsäure mit Phosphorchlorid erhalten, zersetzt sich grösstentheils bei der Destillation, giebt mit Alkohol den Aether, mit Ammoniak das Amid und mit Anilin das Anilid.

Sorbamid, $\left.\begin{matrix} C_6H_7O \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$, bildet weisse, leicht schmelzbare Nadeln, die sich in Wasser und Alkohol lösen und aus Sorbylchlorid und kohlensaurem Ammonium oder Sorbinsäureäther und Ammoniak bei 120^0 erhalten werden.

Beim Erhitzen mit Barythydrat liefert die Sorbinsäure einen Kohlenwasserstoff und hinterlässt kohlensaures Barium.

Die Sorbinsäure scheint ein Mittelglied zwischen den fetten und aromatischen Säuren zu sein:

$C_6H_{12}O_2$,	$C_6H_8O_2$,	$C_6H_4O_2$.
Capronsäure.	Sorbinsäure.	Homologe der Benzoesäure.

§. 570. Euxanthinsäure, $C_{21}H_{18}O_{11}$ (Stenhouse, Ann. 51, 425. Erdmann, Ann. 52, 365; 60, 239. Laurent, Jahresber. 1849, 456. Die Formeln der Verbindungen sind von Laurent aufgestellt). — Aus Indien und China wird ein mit dem Namen Purree bezeichnetes Farbematerial eingeführt, von welchem das „Indische Gelb" stammt; es kommt in 3 bis 4 Unzen schweren Stücken, die äusserlich dunkelbraun, im Innern tief orangegelb sind, vor, besitzt einen eigenthümlichen, an Castoreum erinnernden Geruch und wird deshalb von Einigen für eine Substanz thierischen Ursprungs gehalten, ist aber nach Stenhouse wahrscheinlich der ausgepresste und mit Magnesia zur Trockne gebrachte Saft einer Pflanze. — Das rohe Purree — wesentlich euxanthinsaures Magnesium — wird durch Kochen mit Wasser von fremden Beimengungen befreit, dann in heisser, verdünnter Salzsäure gelöst, woraus beim Erkalten die Euxanthinsäure krystallisirt. — Die Euxanthinsäure schiesst aus heissem Wasser in langen, schwach gelben, seideglänzenden, aus Aether in sternförmig vereinigten Nadeln an, löst sich leicht in Weingeist, Aether und heissem Wasser, wenig in kaltem Wasser, schmeckt süsslich, hinterher bitter. Die aus dem Ammoniumsalz mit Salzsäure gefällte Säure enthielt 3 Mol., die aus Alkohol krystallisirte Säure 1 Mol. Krystallwasser, welches bei 130° vollständig entweicht; bei stärkerem Erhitzen schmilzt die Säure und zerlegt sich in Euxanthon, Kohlensäure und Wasser:

$$C_{21}H_{18}O_{11} = \underset{\text{Euxanthon.}}{C_{20}H_{12}O_6} + CO_2 + 3H_2O;$$

concentrirte Schwefelsäure löst die Euxanthinsäure und beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich Euxanthon aus, während eine Sulfosäure — Hamathionsäure — in Lösung bleibt. — Das Bariumsalz, durch Neutralisiren der vom Euxanthon filtrirten Flüssigkeit mit kohlensaurem Barium und Eindampfen gewonnen, ist gummiartig und seine Lösung giebt mit basisch essigsaurem Blei einen gelben Niederschlag, aus dem mit Schwefelwasserstoff die Hamathionsäure abgeschieden wird. Sie trocknet zum Syrup ein und zersetzt sich beim Kochen ihrer Lösung. — Nach Schmid (Jahresber. 1855, 726) ist die Euxanthinsäure ein Glucosid und zerlegt sich mit Schwefelsäure in Euxanthon und eine kalische Kupferlösung reducirende Substanz.

Salzsäure durch die heisse weingeistige Lösung der Euxanthinsäure geleitet, scheidet ebenfalls Euxanthon ab.

Chlor und Brom verwandeln sie in Bichlor- und Bibromeuxanthinsäure.

Mit kalter Salpetersäure bildet sie Nitroeuxanthinsäure; beim Kochen mit Salpetersäure entstehen zuerst Oxalsäure und eine Nitrosäure (Kokkinonsäure, gelbe, krystallinische Körner, die mit den Alkalien scharlachrothe Salze bilden), zuletzt Styphninsäure (§. 354).

Die Auflösung der Euxanthinsäure wird von Alkalien tief gelb gefärbt.

Sie ist eine einbasische Säure.

Euxanthinsaures Ammonium, $C_{21}H_{17}(NH_4)\Theta_{11}$. Kleine, glänzende, gelbe Blättchen, deren Lösung mit den meisten Metallsalzen Niederschläge giebt. — Euxanthinsaures Kalium. Gelbe Blättchen. — Euxanthinsaures Barium und Calcium sind gelbe, gelatinöse Niederschläge. — Euxanthinsaures Magnesium wird nicht von Magnesiumsalzen aus euxanthinsaurem Ammonium gefällt; wird eine Lösung der Euxanthinsäure in Ammoniak mit schwefelsaurem Magnesium und Salmiak vermischt und verdunstet, so bildet sich eine gelbe Gallerte, welche sich bald in kleine, glänzende Nadeln einer basischen Verbindung umsetzt. — Euxanthinsaures Blei ist ein orangegelber Niederschlag.

Bichloreuxanthinsäure, $C_{21}H_{16}Cl_2\Theta_{11}$. — Chlor wird in Wasser geleitet, in welchem Euxanthinsäure vertheilt ist, bis sich diese in eine flockige Substanz verwandelt hat. — Sie krystallisirt aus Alkohol in goldgelben Krystallschuppen, löst sich nicht in Wasser, schwierig in Alkohol, bildet mit Ammoniak eine gelbe Lösung, in der Metallsalze gelatinöse Niederschläge hervorbringen. — Aus der Lösung in concentrirter Schwefelsäure fällt Wasser Trichloreuxanthon.

Bibromeuxanthinsäure, $C_{21}H_{16}Br_2\Theta_{11}$. Darstellung wie die des Chlorsubstituts. — Goldgelbe, mikroskopische Nadeln, kaum in kaltem Wasser und Alkohol, wenig in kochendem Alkohol löslich, aus welcher Lösung beim Erkalten sich nur ein Theil der Säure krystallinisch abscheidet, der Rest beim Verdunsten der Mutterlauge amorph gewonnen wird. Die Salze sind wie bei der Bichloreuxanthinsäure.

Nitroeuxanthinsäure, $C_{21}H_{17}(N\Theta_2)\Theta_{11}$. — Euxanthinsäure lässt man in der Kälte mit Salpetersäure von 1,31 spec. Gew. übergossen 24 Stunden stehen und reinigt das gelbe Pulver durch Umkrystallisiren aus Weingeist. — Gelbes, krystallinisches Pulver, in Wasser und Weingeist wenig, in Alkalien mit gelber Farbe löslich. — Die Salze verpuffen beim Erhitzen. — Das Ammoniumsalz und Kaliumsalz sind allmälig krystallinisch werdende Gallerten. — Das Bleisalz, $C_{21}H_{16}Pb(N\Theta_2)\Theta_{11}, PbH\Theta$, ist nach dem Trocknen ein röthliches Pulver.

Euxanthon, $C_{20}H_{12}\Theta_6$. — Euxanthinsäure verwandelt sich beim Erhitzen auf 160° bis 180° in einigen Minuten fast vollständig in Euxanthon; die noch unzersetzte Euxanthinsäure wird mit verdünntem Ammoniak ausgezogen und der Rückstand aus Weingeist umkrystallisirt. — Gelbe Nadeln oder Blättchen, wenig in kaltem Wasser, Weingeist und Aether, leicht in kochendem Weingeist löslich; von Kalilauge und concentrirtem Ammoniak werden sie mit gelber Farbe gelöst und die ammoniakalische Lösung setzt beim Verdunsten unverbundenes Euxanthon ab. Die alkoholische Lösung giebt mit basisch essigsaurem Blei einen gelben Niederschlag. — Salpetersäure wirkt in der Kälte erst nach einiger Zeit auf Euxanthon ein, entwickelt rothe Dämpfe und scheidet Porphyrsäure ab; beim Erhitzen mit Salpetersäure soll eine andere Säure, die Oxyporphyrsäure, entstehen, welche aber mit der vorhergehenden Zusammensetzung und fast alle Eigenschaften gemein hat, nur soll das Ammoniumsalz der Oxyporphyrsäure löslich in kohlensaurem Ammonium sein, während

das der Porphyrsäure unlöslich darin ist. Das Euxanthon liefert bei anhaltendem Kochen mit Salpetersäure Oxalsäure und Styphninsäure.

Trichloreuxanthon, $C_{20}H_9Cl_3O_6$. — Entsteht bei Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Bichloreuxanthinsäure. — Auf welche Weise? — Kleine, gelbe, federförmige Nadeln.

Tribromeuxanthon, $C_{20}H_9Br_3O_6$. — Gelbes Pulver.

Porphyrsäure. — Die Analysen Erdmann's führen zur Formel $C_{13}H_5(NO_2)_3O_4$; nach der Formel $C_{20}H_8(NO_2)_4O_6$ werden sie vierfach nitrirtes Euxanthon sein, welche Formel Gerhardt in $C_{10}H_4(NO_2)_2O_3$ = zweifach nitrirte Oxynaphtalinsäure (§. 554) umgewandelt hat.

Die Porphyrsäure schiesst aus kochendem Alkohol in kleinen gelbrothen Krystallen an, löst sich nicht in Alkohol und angesäuertem Wasser, wenig in reinem Wasser. Die Salze explodiren beim Erhitzen.

Das Ammoniumsalz, $C_{13}H_4(NH_4)(NO_2)_2O_4$ (?), ist blutroth, wenig in Wasser, nicht in wässrigem, kohlensaurem Ammonium löslich, verliert bei 130° Ammoniak und setzt sich dann aus heisser, wässriger Lösung in anderen hellrothen Krystallen ab. Das Ammoniumsalz giebt mit vielen Metallsalzen blutrothe, theilweise krystallinische Niederschläge.

§. 571. Santalsäure, $C_{15}H_{14}O_5$. — Der rothe Farbstoff des Sandelholzes besteht im Wesentlichen aus dieser Verbindung (Meier, Jahresber. 1847 und 1848, 784. Weyermann und Häffely, Ann. 74, 226). — Der mit Aether oder Weingeist bereitete Auszug des Holzes wird verdunstet, der Rückstand mit Wasser ausgekocht, dann in Weingeist gelöst, mit weingeistigem Bleizucker gefällt und der Niederschlag nach dem Auskochen mit Weingeist mit etwas Weingeist übergossen und mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt; beim Verdunsten der abfiltrirten weingeistigen Lösung bleibt die Santalsäure als schön rothes, krystallinisches Pulver. — Die Santalsäure ist unlöslich in Wasser, mit blutrother Farbe löslich in Weingeist und wird daraus von Wasser gefällt, mit gelber Farbe in Aether und auch in warmer Essigsäure und concentrirter Schwefelsäure. Sie schmilzt bei 104° und zersetzt sich in höherer Temperatur. Die weingeistige Lösung reagirt sauer, giebt mit den Alkalien amorphe, violette Salze und mit den meisten Metallsalzen violette Niederschläge. — Aus der ammoniakalischen Lösung fällt Chlorbarium ein dunkelviolettes Salz, $C_{15}H_{13}BaO_5$, aus der weingeistigen Lösung eine weingeistige Bleizuckerlösung, ein Salz von der Zusammensetzung $C_{15}H_{13}PbO_5, PbHO$.

§. 572. Gentianin (Gentianasäure), $C_{14}H_{10}O_5$. — Es findet sich in der Enzianwurzel (Gentiana lutea) und wurde von Trommsdorff (Ann. 21, 134) und Leconte (Ann. 25, 200) rein dargestellt, von Laurent (Ann. 62, 106) näher untersucht. — Die gepulverte Wurzel wird mit kaltem Wasser behandelt, wieder getrocknet und mit starkem Alkohol ausgezogen; vom Auszug wird der Weingeist abdestillirt, der harzige Rückstand mit Wasser, dann mit Aether behandelt und zuletzt mehreremal aus Weingeist umkrystallisirt (10 Kilogr. der Wurzel geben etwa 4 Gr. Gentianin).

Das Gentianin krystallisirt in hellgelben, geschmacklosen, feinen Nadeln, die wenig in Wasser (in 3630 Th.), mehr in Aether, am leichtesten in kochendem Alkohol löslich sind, bei 200° sich ohne Gewichtsverlust bräunen, bei 300° bis 340° sublimiren, wobei aber

der grösste Theil verkohlt wird. — Concentrirte Schwefelsäure löst das Gentianin mit gelber Farbe, von Wasser wird es wieder gefällt; verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure sind beim Kochen ohne Einwirkung. Reine, concentrirte Salpetersäure (1,43 spec. Gew.) löst es mit dunkelgrüner Farbe, auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein grünes Pulver (Nitrogentianin) ab, das von Alkalien mit kirschrother Farbe gelöst wird; rauchende Salpetersäure löst es mit rother Farbe und Wasser fällt einen hellgelben, krystallinischen Niederschlag; Oxalsäure scheint sich bei fortgesetzter Einwirkung der Salpetersäure nicht zu bilden. — Chlor fällt aus der alkoholischen Gentianinlösung hellgelbe, chlorhaltige Flocken. — Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht ein in Alkohol lösliches, in durchsichtigen Nadeln krystallisirendes Kaliumsalz.

Das Gentianin reagirt nicht auf Lackmus; es löst sich in Alkalien mit goldgelber Farbe, treibt die Kohlensäure aus den kohlensauren Salzen und bildet mit den Metallen Verbindungen von wechselnder Zusammensetzung.

Die Kaliumverbindungen, welche aus einer weingeistigen Lösung des Gentianins und Aetzkalis sich abscheiden, krystallisiren in gelben Nadeln. — Barytwasser fällt die alkoholische Gentianinlösung in orangefarbenen Flocken, die so lange sie feucht sind Kohlensäure aus der Luft anziehen. — Die Bleiverbindung, $C_{14}H_8Pb_2O_5 + PbHO$, fällt als orangefarbener Niederschlag auf Zusatz von Bleizucker zur alkoholischen Lösung.

§. 573. Santonin (Santonsäure), $C_{15}H_{18}O_3$. — Es findet sich im Wurmsamen, den Blüthenspitzen und Samen von Artemisia Santonica und wurde zuerst von Kähler und Alms, dann ausführlicher von Trommsdorff (Ann. 11, 190), Held (Ann. 63, 10) u. A. untersucht. — Eine Mischung von 4 Th. Wurmsamen und $1^1/_2$ Th. trocknem Aetzkalk wird dreimal in der Wärme mit 16 bis 20 Th. verdünntem Weingeist ausgezogen, der Auszug nach dem Abdestilliren des Weingeistes und Filtriren vom Bodensatz mit Essigsäure vermischt einige Minuten damit gekocht und dann erkalten gelassen; das herauskrystallisirte Santonin wird mit wenig kaltem Weingeist gewaschen, bis derselbe farblos abfliesst, und dann aus heissem Weingeist unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt (Trommsdorff). 10 Kilogr. Wurmsamen, 600 Gr. Aetzkalk und 80 Liter Wasser werden gekocht, die Flüssigkeit nach einiger Zeit abcolirt und der Rückstand nach dem Auspressen noch einmal ausgekocht; die Auszüge dampft man auf 10 bis 12 Liter ein, setzt überschüssige Salzsäure hinzu, wäscht nach 5 Tagen den Niederschlag mit 1 Liter heissem Wasser, vertheilt ihn darauf in 50 Gr. wässrigem Ammoniak zur Entfernung des Harzes, wäscht mit kaltem Wasser und reinigt durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist unter Zusatz von Thierkohle (Calloud, Ann. 72, 316). — Das Santonin krystallisirt aus Alkohol in grossen, farblosen Prismen, aus heissem Wasser in kleinen perlmutterglänzenden Blättchen, schmeckt bitter, löst sich in 22 Th. Weingeist von 22°, in 2,7 Th. Weingeist von 88°, in 75 Th. Aether von 17°, in 42 Th. Aether von 40°, in 5000 Th. Wasser von 17° und in 250 Th. siedendem Wasser. Das spec. Gew. des Santonins ist 1,217. Es schmilzt bei 170° zu einer farblosen Flüssigkeit und erstarrt wieder krystallinisch; längere Zeit auf dieser Temperatur erhalten sublimirt ein Theil in kleinen Krystallen, in wenig höherer Temperatur tritt Zersetzung in eine gelbe, ölige, beim Erkalten harzige, in Kali und Weingeist mit rother Farbe lösliche Substanz ein; das Santonin verbreitet schon unter seinem

Schmelzpunkt einen aromatischen Geruch. Beim Uebergiessen mit Kali und wenig Weingeist färbt sich das Santonin vorübergehend roth. — Die Santoninkrystalle färben sich in kurzer Zeit im Sonnenlichte gelb und zerspringen dabei in kleine unregelmässige Stücke; mit Weingeist geben sie eine gelbe Lösung, die beim Verdunsten weisse, aber wieder mit gelber Farbe in Weingeist lösliche Krystalle liefert; durch Lösen in Kali und Fällen mit Salzsäure wird die gelbe Modification in die weisse verwandelt. 100 Th. Chloroform lösen 23 Th. farbloses und 33,3 Th. gelb gewordenes Santonin; die gelbe Lösung wird mit der Zeit farblos und liefert beim Verdunsten in niederer Temperatur farblose, in der Wärme gelbe Krystalle (Schlimpert, Jahresber. 1859, 405). Mit weingeistigem Kali wird das gelbe Santonin nicht roth, sondern löst sich mit gelber Farbe. — Concentrirte Schwefelsäure färbt das Santonin gelb und bildet damit eine rothe Lösung, aus der Wasser braune harzige Flocken und unverändertes Santonin fällt. Bei Digestion des Santonins mit concentrirter Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure scheiden sich gelbe Oeltropfen ab, die harzig erstarren. Salpetersäure löst das Santonin in der Wärme und verwandelt es bei längerer Einwirkung in eine klebrige, nicht krystallisirbare Masse, zuletzt in Bernsteinsäure. — Das in Salzsäure und wenig Weingeist gelöste Santonin wird durch chlorsaures Kalium in Bichlorsantonin, $C_{15}H_{16}Cl_2O_3$, verwandelt, das aus absolutem Alkohol in weissen, glänzenden Prismen krystallisirt. — Bei vorsichtigem Zusatz von Brom zu einer sehr verdünnten alkoholischen Santoninlösung wird ein krystallisirtes Bromsubstitutionsproduct erhalten. — Das Santonin liefert beim Schmelzen mit Kalihydrat unter Gasentwickelung Ameisensäure, Propionsäure und wahrscheinlich Essigsäure (Banfi, Ann. 91, 112).

Das Santonin vereinigt sich mit Metalloxyden, die Verbindungen werden aber schon durch Kochen mit Wasser zersetzt. Man erhält sie durch Digestion einer weingeistigen Santoninlösung mit dem Metalloxyd, wobei die Flüssigkeit eine bald wieder verschwindende carminrothe Färbung annimmt, oder durch Fällen der Kali- oder Natronverbindung mit einem Metallsalze.

Santoninnatron, $C_{15}H_{18}O_3, NaHO$ (bei 100°). Weingeistige Santoninlösung wird mit trockner Soda digerirt, bis die rothe Färbung verschwunden ist, unter 30° zur Trockne gebracht, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen und diese Lösung verdampft. Es scheidet sich die Verbindung in feinen, verfilzten Nadeln ab, die sich an der Luft und am Sonnenlichte nicht ändern und bei freiwilliger Verdunstung einer concentrirten, wässrigen Lösung grosse, wasserhelle Krystalle bilden; sie enthalten Krystallwasser (7 Aeq.). — Santoninbaryt, $C_{15}H_{18}O_3, BaHO + H_2O$, bildet weisse Krusten. — Santoninkalk, $C_{15}H_{18}O_3, CaHO$, krystallisirt in seideglänzenden Nadeln. — Santoninbleioxyd, $C_{15}H_{18}O_3, PbHO$ (?), krystallisirt in Warzen, wenn die mit Bleizucker vermischte weingeistige Santoninlösung bei 30° bis 40° verdunstet wird.

§. 574. Graphitsäure, $C_{22}H_8O_{10}$ oder $C_{11}H_4O_5$ (Brodie, Ann. 114, 6). — Graphit — durch Kochen mit Säuren und Schmelzen mit Kalihydrat gereinigt — wird mit chlorsaurem Kalium (3 Th.) gemengt, mit concentrirtester Salpetersäure bis zum Flüssigwerden vermischt und ins Sonnenlicht gestellt, oder drei bis vier Tage im Wasserbade auf 60° erwärmt. Wenn sich keine gelben Dämpfe mehr entwickeln, wird die Masse in viel Wasser geschüt-

tet, das Ungelöste durch Decantiren ausgewaschen, im Wasserbade getrocknet und wieder wie zu Anfang mit Salpetersäure und chlorsaurem Kalium behandelt, was man so oft wiederholt, als noch Veränderung zu bemerken ist. — Die Graphitsäure bleibt in durchsichtigen, dünnen, schwach sauer reagirenden Krystallen, die sich etwas in reinem Wasser, nicht in Wasser, welches Säuren oder Salze enthält, lösen, beim Erhitzen sich unter Explosion und Hinterlassung eines schwarzen Rückstandes zersetzen und beim Erhitzen mit Naphta, die bei 270⁰ siedet, auf 260⁰ Wasser und Kohlensäure entwickeln, während ein schwarzer Rückstand ($C_{22} H_2 O_4$) bleibt. — Die Graphitsäure zerlegt sich beim Uebergiessen mit Schwefelalkalien unter Knistern und bildet eine graphitartige Substanz; ähnlich verhält sie sich beim Kochen mit Kupferchlorür oder Zinnchlorür. — Mit wässrigem Ammoniak bildet sie eine durchsichtige Gallerte, aus der Säuren die Graphitsäure, der Kieselsäure ähnlich, gallertartig abscheiden. — Beim Schütteln der feuchten Graphitsäure mit Barytwasser entsteht ein hygroskopisches, aber in Wasser unlösliches Bariumsalz, annähernd $C_{22} H_6 Ba_2 O_{10}$ zusammengesetzt, das in Wasser vertheilt und mit Kohlensäure zersetzt ein Salz $C_{22} H_7 Ba O_{10}$ liefert; beide Bariumsalze verpuffen beim Erhitzen.

§. 575. Anacardsäure, $C_{44} H_{64} O_7$? (Städeler, Ann. 63, 137). — In den Anacardiumfrüchten (von dem in Südamerika und Westindien einheimischen Baume Anacardium occidentale), die unter dem Namen westindische Elephantenlaus, Mahagonynuss, Noix d'acajou bekannt sind und welche eine nierenförmige Gestalt und bräunlichgelbe Farbe besitzen, findet sich im Pericardium eine ölig flüssige, brennend scharf schmeckende und auf der Haut Entzündung hervorbringende Substanz, welche im Wesentlichen aus der Anacardsäure und einem scharfen Oel, dem Cardol, besteht. — Die von den Kernen befreiten, zerquetschten Nüsse werden mit Aether ausgezogen, von dem geklärten ätherischen Auszug der Aether abdestillirt und der Rückstand wiederholt mit Wasser gewaschen. Die Lösung des Rückstandes in dem funfzehn- bis zwanzigfachen Alkohol wird mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat digerirt, welches die Anacardsäure zugleich mit einem Zersetzungsproduct des Cardols fällt, der Niederschlag gesammelt und mit Weingeist gewaschen und die abgelaufene Flüssigkeit auf Cardol verarbeitet. Der Bleiniederschlag wird mit verdünntem Schwefelammonium zerlegt, die vom Schwefelblei abgegossene Flüssigkeit mit Schwefelsäure zersetzt, die abgeschiedene Anacardsäure nach dem Waschen mit Wasser in Alkohol gelöst, die Lösung mit Wasser bis zur Trübung vermischt, zum Kochen erhitzt und tropfenweise mit Bleiessig vermischt, so lange sich noch dunkle ölige Tropfen absetzen. Die geklärte Flüssigkeit kocht man kurze Zeit mit frisch gefälltem kohlensaurem Barium und lässt zwölf Stunden stehen, worauf sich der Rest des Farbstoffs als braune Decke abgelagert hat, versetzt dann die Lösung mit starkem Alkohol und fällt mit einer alkoholischen Bleizuckerlösung, suspendirt den Niederschlag in Weingeist, zersetzt mit Schwefelsäure und destillirt von der klaren Flüssigkeit nach dem Vermischen mit Wasser den Weingeist ab, worauf sich die Anacardsäure erst ölförmig abscheidet, darauf krystallinisch erstarrt. — Die Anacardsäure ist weiss und krystallinisch, besitzt keinen Geruch, einen schwach aromatischen, später brennenden Geschmack und bringt auf der Haut keine Blasen hervor; sie schmilzt bei 26⁰, riecht bei 100⁰ eigenthümlich, zersetzt sich über 200⁰ unter Bildung eines leichtflüssigen, öligen, farblosen Productes, löst sich leicht in Weingeist und Aether und röthet stark Lackmus. Bei längerer Berührung mit der

Luft entwickelt sie einen dem ranzigen Fett ähnlichen Geruch, von concentrirter Schwefelsäure wird sie in Menge gelöst und von Wasser im veränderten Zustande wieder abgeschieden, von Salpetersäure wird sie ähnlich wie die übrigen Fettsäuren zersetzt. Die Anacardsäure ist vierbasisch und bildet theils krystallinische, theils amorphe Salze. — Anacardsaures Kalium. Die Säure löst sich in Kalilauge und Wasser scheidet kein saures Salz ab; wird durch die Lösung Kohlensäure geleitet, die Flüssigkeit sammt dem entstandenen Niederschlage über Schwefelsäure getrocknet und der Rückstand mit Aether ausgezogen, so hinterlässt die ätherische Lösung beim Verdunsten eine weisse, amorphe Masse, annähernd $C_{44}H_{62}K_2O_7$ zusammengesetzt. — Anacardsaures Calcium, $C_{44}H_{60}Ca_4O_7 + 2H_2O$ (bei 60°), ist ein gelatinöser oder körniger Niederschlag, der durch Ammoniak in der mit Chlorcalcium vermischten weingeistigen Lösung der Säure hervorgebracht wird und nach dem Trocknen bräunlich ist. — Anacardsaures Blei, $C_{44}H_{60}Pb_4O_7$. Weisser, körniger, unter dem Mikroskop concentrisch strahlige Kügelchen zeigender Niederschlag, der beim Vermischen weingeistiger Lösungen von Anacardsäure und Bleizucker entsteht. Eine Verbindung mit essigsaurem Blei, $C_{44}H_{62}Pb_2O_7 + 2C_2H_3PbO_2$, setzt sich in kugelförmig vereinigten Blättchen ab, wenn der mit alkoholischer Bleizuckerlösung in einer kalten alkoholischen Anacardsäurelösung hervorgebrachte Niederschlag in mit wenig Essigsäure vermischtem Alkohol gelöst und die Lösung an einen kalten Ort gestellt wird. — Anacardsaures Silber, $C_{44}H_{62}Ag_2O_7$, wird von salpetersaurem Silber aus einer concentrirten (weingeistigen) Anacardsäurelösung als schwerer pulveriger Niederschlag gefällt. — Anacardsäure-Aether konnte nicht durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Säurelösung gewonnen werden. — Städeler nimmt die Anacardsäure zweibasisch und giebt die Formel $C_{44}H_{32}O_7$, welche so ausgezeichnet mit den Analysen der Säuren und Salze stimmt, dass zur Fortschaffung der ungeraden Sauerstoffatome ($O = 8$) Nichts übrig bleibt, als die Formel zu verdoppeln, obgleich die Eigenschaften der Anacardsäure ein so hohes Moleculargewicht unwahrscheinlich machen.

Cardol, $C_{42}H_{60}O_4$? (Städeler l. c.). — Die von der Bleiverbindung der Anacardsäure (siehe diese) abgegossene alkoholische Lösung wird mit kleinen Mengen Bleioxydhydrat gekocht, von einem violetten Niederschlage abfiltrirt, der Weingeist zum Theil abdestillirt, Wasser bis zur Trübung und dann wässrige Bleizuckerlösung hinzugefügt, zum Kochen erhitzt und mit Bleiessig gefällt, bis die Flüssigkeit fast farblos geworden ist; das Blei wird aus derselben mit Schwefelsäure entfernt, der Alkohol theilweise abdestillirt und das Cardol mit Wasser gefällt. — Das Cardol ist ein gelbes bis röthliches, öliges Liquidum von 0,978 spec. Gew. bei 23°, leicht löslich in Weingeist und Aether, bei gewöhnlicher Temperatur geruchlos, bei gelindem Erwärmen schwach und angenehm riechend und auf der Haut ähnlich dem Cantharidin Blasen ziehend. An der Luft verändert es sich allmälig; beim Erhitzen zersetzt es sich unter Bildung eines leichtflüssigen Liquidums; concentrirte Schwefelsäure löst es mit blutrother Farbe und Wasser fällt eine in reinem Wasser lösliche, gummiartige Masse; Salpetersäure verwandelt es in der Kälte in ein zinnoberrothes Pulver, in der Wärme in ein orangerothes Harz; beim Uebergiessen mit Kalilauge verwandelt es sich in eine gelbe zähe Masse, die sich nach einiger Zeit löst und durch Sauerstoffaufnahme blutroth wird. Das Cardol reagirt nicht auf Lackmus; basisch essigsaures Blei bringt in der alkoholischen Lösung einen weissen Niederschlag hervor, der eine Bleiverbindung des Cardols mit essigsaurem Blei ist und der sich an der Luft rasch roth färbt; salpetersaures Silber bringt erst nach Zusatz von Ammoniak einen Niederschlag hervor, der sich sogleich unter Bildung eines Silberspiegels zersetzt.

Achilleasäure (Zanon, Ann. 58, 31) findet sich in der Schafgarbe (Achillea millefolium), ist aber nach Hlasiwetz (Jahresber. 1857, 331) identisch mit Aconitsäure.

Bebeerinsäure (Maclagan, Ann. 48, 113). — Sie findet sich in der Rinde von Nectandra Rodiei, eines im britischen Guyana wachsenden Baumes. — Die Rinde wird mit verdünnter Essigsäure ausgezogen, der Auszug zur Fällung der Alkaloide mit Ammoniak versetzt und aus dem Filtrat mit Bleizucker die Bebeerinsäure gefällt; der Niederschlag wird mit Schwefelwasserstoff zerlegt, das Filtrat über Schwefelsäure verdunstet, der Rückstand mit Aether ausgezogen und die ätherische Lösung wieder verdunstet. — Die Bebeerinsäure ist eine weisse, krystallinische, zerfliessliche Masse, die bei 150° schmilzt und etwas über 200° in nadelförmigen Büscheln sublimirt. — Das Kalium- und Natriumsalz sind zerfliesslich, das Barium-, Calcium- und Magnesiumsalz wenig, das Bleisalz sehr schwer löslich.

Columbosäure, $Ɛ_{21}H_{22}Ɵ_6$ (Boedeker, Ann. 69, 37). — Die wässrige Lösung des weingeistigen Columboextracts wird mit Säuren digerirt, der amorphe Niederschlag in kochender Essigsäure gelöst und die Lösung langsam verdunstet; es scheidet sich zuerst etwas Columbin, dann eine harzige gelbe Masse ab, die mit Aether ausgewaschen und in verdünnter Kalilauge gelöst wird. Die Lösung lässt beim Einleiten von Kohlensäure braune Flocken und das Filtrat auf Zusatz von Salzsäure Flocken von Columbosäure fallen. — Blass strohgelbes, Lackmus röthendes Pulver, das kaum in Wasser, wenig in kaltem Aether, leichter in Essigsäure, am leichtesten in Weingeist löslich ist; es enthält Wasser, das bei 115° entweicht. Von kalter Salpetersäure wird die Columbosäure nicht verändert, von concentrirter Schwefelsäure ohne Zersetzung gelöst und ihre alkoholische Lösung giebt mit Bleizucker einen gelben Niederschlag:

$$2(Ɛ_{21}H_{21}PbƟ_6); PbHƟ\ (?).$$

Digitalinsäure (Morin, Journ. de Pharm. [3.] 7, 294). — Sie findet sich in der Digitalis purpurea. — Der eingedickte wassrige Auszug der Blätter wird mit starkem Weingeist vermischt, die weingeistige Lösung verdunstet und dem Rückstande durch Schütteln mit Aether Digitalin und Digitalinsäure entzogen; durch Schütteln der ätherischen Lösung mit Baryt wird digitalinsaures Barium gefällt, das man mit nur so viel verdünnter Schwefelsäure behandelt, dass noch Bariumsalz unzersetzt bleibt, worauf man das Filtrat bei Luftabschluss verdampft, mit Alkohol noch unzersetztes Bariumsalz fällt und die wieder filtrirte Flüssigkeit im Vacuum verdunstet. — Die Digitalinsäure krystallisirt in eigenthümlich riechenden, sauer reagirenden Nadeln, löst sich in Wasser, Alkohol und Aether, schmilzt und zersetzt sich beim Erwärmen. Die Lösung der Säure und ihre Salze bräunen sich leicht an der Luft. Die Salze der Alkalimetalle und alkalischen Erdmetalle sind löslich und krystallisirbar, die der übrigen Metalle meistens unlösliche Niederschläge.

Digitaleinsäure (Kosmann, Journ. de Chim. méd. [3.] 2, 377). — Die Bleiverbindung wird von Bleizucker aus dem wässrigen Auszug der Blätter von Digitalis purpurea gefällt; der Niederschlag wird mit Sodalösung zersetzt, das Filtrat mit Salzsäure vermischt und der Niederschlag aus kochendem Weingeist umkrystallisirt. — Feine, grün gefärbte (?) Nadeln, scharf schmeckend und aromatisch riechend, wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich; sie zersetzen die kohlensauren Salze. Die Salze der Digitaleinsäure sind gelb, die der Alkalimetalle löslich, die der übrigen Metalle unlöslich in Wasser.

Filixsäure. — Aus dem zur Oeldicke eingedampften ätherischen Extract der Farrnkrautwurzel (Aspidium filix mas) setzt sich ein grüngelbes Pulver ab, das nach dem Umkrystallisiren aus Aether die reine Filixsäure darstellt (Luck, Ann. 54, 119; Jahresber. 1851, 558). Sie ist ein weissgelbes, krystallinisches Pulver, nicht in Wasser, schwachem Weingeist und Essigsäure, wenig in starkem Weingeist, mehr in Aether, den fetten Oelen und Terpentinöl, am leichtesten in Schwefelkohlenstoff löslich; sie schmilzt bei 161°, erstarrt wieder amorph und zersetzt sich in höherer Temperatur. Ihre Zusammensetzung

soll im freien Zustande $C_{13}H_{15}O_9$ (?), in den Salzen $C_{13}H_{16}O_5$ (?) sein. Chlor soll zwei nicht krystallisirbare Substitutionsproducte, $C_{13}H_{15}ClO_5$ und $C_{13}H_{13}Cl_3O_5$, hervorbringen. Beim Erwärmen der Filixsäure bei Luftabschluss mit verdünntem Ammoniak oder Kali soll braungelbe Färbung und Bildung von Buttersäure und Filimelisinsäure ($C_{12}H_{12}O_4$?) eintreten, beim Luftzutritt soll Kalilauge Filipelosinsäure ($C_{12}H_{13}O_9$?) bilden. Es sind noch Chlorsubstitute dieser Säuren und andere Producte beschrieben, ausserdem noch mehrere aus dem ätherischen und weingeistigen Auszug der Farrnkrautwurzel gewonnene Säuren: Filixolinsäure, Filosmylsäure, Tannaspidsäure, Pteritannsäure, die aber wie die Filixsäure selbst einer neuen Untersuchung sehr bedürfen.

Hederinsäure. — Sie findet sich nach Posselt (Ann. 69, 62) im Samen des Epheus (Hedera helix), den man erst mit Aether, dann mit kochendem Weingeist auszieht; die nach dem Verdunsten des Auszugs beim Erkalten sich abscheidende gelbliche, undeutlich krystallinische Hederinsäure wurde einmal aus einer alkoholischen mit Aether vermischten Lösung in weissen Nadeln und Blättchen erhalten. Sie löst sich nicht in Wasser und Aether, reagirt sauer, treibt die Kohlensäure aus und bildet mit Basen unkrystallisirbare, in Wasser meist unlösliche, in Alkohol lösliche Salze. Bei 100° verliert sie 5,4 Proc. Krystallwasser und besteht dann aus 66,5 Proc. C, 9,4 Proc. H und 24,1 Proc. O.

Helianthsäure (Ludwig und Kromayer, Jahresber. 1859, 590). — Findet sich im entschälten Sonnenblumensamen, soll $C_{14}H_{18}O_8$ zusammengesetzt sein und sich beim Kochen mit verdünnter Salzsäure im Wasserstoffstrome in Zucker und einen violetten, sauren Farbstoff spalten. — Die Helianthsäure gehört wahrscheinlich zu den Gerbsäuren.

Igasursäure (Pelletier und Caventou, Ann. de Chim. et de Phys. 10, 142). — Sie soll in den Ignatiusbohnen und Brechnüssen, aber nur in geringer Menge vorkommen. — Der mit schwachem Weingeist bereitete Auszug wird nach Entfernung des Weingeistes mit Magnesia versetzt, der Niederschlag mit kochendem Weingeist von Alkaloiden befreit und dann mit einer grossen Menge Wasser ausgekocht; die eingedampfte Lösung (von igasursaurem Magnesium) wird mit Bleizucker gefällt, der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zerlegt und das Filtrat vom Schwefelblei zur Syrupsconsistenz verdunstet. Die Igasursäure setzt sich daraus in kleinen, körnigen Krystallen ab. — Nach Carriol und Berzelius ist die Igasursäure identisch mit der Milchsäure, nach Masson (Ann. 72, 296) ist sie aber eine eigenthümliche Säure, die durch essigsaures Blei gefällt wird und mit Calcium, Barium und Zink unkrystallisirbare Salze bildet.

Kramersäure(?) (Peschier, Journ. de Pharm. 6, 34; 10, 548). — Die Ratanhiawurzel (Krameria triandra) wird mit heissem Wasser ausgezogen, der Auszug mit Leim und dann mit Eisenvitriol gefällt, das zum Kochen erhitzte Filtrat mit kohlensaurem Calcium neutralisirt, eingedampft, mit kohlensaurem Kalium zerlegt, das Filtrat mit Bleizucker gefällt und der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt. — Die Kramersäure krystallisirt schwierig aus der zum Syrup verdunsteten Lösung, schmeckt sauer und ist nicht flüchtig. — Das Ammoniumsalz, Kaliumsalz und Natriumsalz krystallisiren leicht. — Das Bariumsalz bildet biegsame sechsseitige Nadeln, die sich in 600 Th. Wasser lösen und deren Lösung durch Schwefelsäure nicht zersetzt wird; vielmehr soll die Kramersäure das schwefelsaure Barium zersetzen, was von Berzelius (dessen Jahresber. 5, 232) bestätigt wird. — Die Kramersäure soll sich nicht immer im Extractum ratanhiae finden, auch Wittstein (Jahresber. 1854, 656) vermochte nicht sie darin nachzuweisen; er entdeckte darin einen dem Tyrosin ähnlichen Körper und glaubte die Kramersäure sei Tyrosin mit anhängender Schwefelsäure gewesen.

Nartheciumsäure. — Soll nach Walz (Centralbl. 1861, 106) in Narthecium ossifragum vorkommen. — Das zerkleinerte Gras wird mit Wasser, dem etwas Natron zugesetzt ist, ausgezogen, der Auszug nach Zusatz von Essigsäure mit Bleizucker und das Filtrat mit basisch essigsaurem Blei ausgefällt; dieser Niederschlag wird mit Schwefelwasserstoff zerlegt, die Flüssigkeit zum Syrup

verdunstet und mit Aether ausgezogen, welcher beim Verdampfen weisse Krystalle von Nartheciumsäure hinterlässt; das Schwefelblei tritt an heisses Wasser ebenfalls noch Krystalle dieser Säure ab. — Sie bildet weisse, stark sauer schmeckende Nadeln, löst sich in Wasser, Weingeist und Aether und zersetzt sich beim Erhitzen.

Narthecin (Walz l. c.). — Der bei Zersetzung des Bleiessigniederschlags gewonnene und mit Aether extrahirte Syrup wird mit Wasser behandelt und das darin Unlösliche mit Alkohol ausgezogen; der alkoholische Auszug wird mit Bleizucker und Thierkohle entfärbt, aus der Flüssigkeit das Blei mit Schwefelwasserstoff wieder entfernt und sie dann verdunstet; es bilden sich warzige Krystalle von Narthecin, die aus Aether umkrystallisirt werden. — Weisse, zerreibliche Masse, die bei 35° zu einem gelben Oele zerfliesst, sich in höherer Temperatur zersetzt, sauer reagirt und in Alkalien leicht löslich ist.

Phycinsäure. — Von Lamy (Ann. 84, 369) in einer Alge, Protococcus vulgaris, entdeckt. — Die Alge wird mit Alkohol bei 50° bis 100° ausgezogen, der Auszug im Wasserbade verdunstet und die in körnigen Krystallen ausgeschiedene Säure durch Waschen mit kaltem Aether und wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt (aus 1 Kilogr. der Pflanze erhält man etwa 10 Gr. Säure). — Die Phycinsäure ist blendend weiss, krystallisirt aus heissem Weingeist in sternförmig gruppirten Nadeln, ist etwas fettig anzufühlen, unlöslich in Wasser, löslich in 15 Th. siedendem, absolutem Alkohol, auch löslich in Aether, den flüchtigen und fetten Oelen, ohne Geruch und Geschmack, besitzt nach dem Schmelzen das spec. Gew. 0,896, schmilzt bei etwa 136°, erstarrt bei dem Erkalten zu einer krystallinischen Masse und beginnt bei 250° unter Zersetzung zu sieden. In Schwefelsäure ist sie löslich und wird durch Wasser wieder gefällt, Salpetersäure wirkt schon unter 100° langsam ein und bei mehrstündigem Erhitzen mit derselben auf 100° entsteht ein leichtes, wenig flüchtiges Oel, in welchem eine krystallinische Säure enthalten ist. — Die Phycinsäure ist stickstoffhaltig. Sie reagirt in weingeistiger Lösung nicht auf Pflanzenfarben, bildet mit Kalium und Natrium lösliche Salze, deren Lösungen schäumen und durch schwache Säuren — aber nicht durch Kohlensäure — zersetzt werden. Das Silbersalz ist ein weisser, am Licht sich schwärzender Niederschlag.

Pipitzahoinsäure, $C_{15}H_{20}O_3$. — Die in Mexico vorkommende und als Purgirmittel angewandte Wurzel von Dumerilia Humboldtia (Raiz del Pipitzahuac genannt) enthält nach Weld (Ann. 95, 188) diese Säure. — Man zieht die Wurzel mit Alkohol aus und reinigt die aus dem Auszug gewonnenen Krystalle durch Umkrystallisiren. — Büschelförmig vereinigte, blättrige Krystalle oder kleine glänzende Tafeln, goldfarben, leicht löslich in Alkohol und Aether, fast unlöslich in Wasser, bei etwa 100° zu einer rothen, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit schmelzend, in höherer Temperatur in goldgelben Blättchen sublimirend. — Die Säure bildet mit den Alkalien in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Salze, deren Lösung eine intensive Purpurfarbe besitzt, Barytwasser fällt aus der alkoholischen Lösung der Säure einen purpurfarbigen, körnigen Niederschlag und die Metallsalze sind meistens in Wasser unlösliche Niederschläge: das Kupfersalz ist $C_{15}H_{19}CuO_3$, das Silbersalz $C_{15}H_{19}AgO_3$ und das Bleisalz $C_{15}H_{18}Pb_2O_5$ zusammengesetzt.

Gallensäuren.

§. 576. Die Gallen der verschiedenen Thiere enthalten der Hauptsache nach Natrium- oder Kaliumsalze eigenthümlicher Säuren, welche in der Regel durch Auflösen der zur Trockne gebrachten Galle in Weingeist und Vermischen der Lösung mit Aether krystallisirt erhalten werden können (sogenannte krystallisirte Galle). Die aus diesen Salzen abgeschiedenen Säuren zeigen alle beim Kochen mit Alkalien ein ähnliches Verhalten, nämlich unter Wasseraufnahme in Glycocoll oder

Taurin und eine stickstofffreie Säure zu zerfallen; letztere ist in sehr vielen Fällen die Cholsäure (in der Schweinegalle die Hyocholsäure), und die sogenannten gepaarten Säuren werden Glycocholsäure und Taurocholsäure genannt. Beide Säuren kommen in sehr wechselnden Verhältnissen in den Gallen vor, so ist z. B. in der Ochsengalle die Glycocholsäure fast in gleicher Menge wie die Taurocholsäure, in den meisten übrigen Thiergallen die Taurocholsäure bei Weitem vorherschend; da die Taurocholsäure Schwefel enthält, so braucht man zur Feststellung der Quantität jeder einzelnen Säure in der Galle nur diese zur Trockne zu bringen, mit absolutem Weingeist auszuziehen, wieder zur Trockne zu bringen und in dem Rückstand den Schwefel zu bestimmen (§. 16), aus welchem die Menge der Taurocholsäure berechnet wird. Beim Faulen der Galle, welches sehr leicht eintritt, erleiden die Säuren derselben eine ähnliche Zersetzung wie bei der Behandlung mit Säuren und Alkalien: Es tritt Spaltung in Cholsäure, Glycocoll und Taurin ein, die Cholsäure verwandelt sich dann weiter in Choleidinsäure, das Glycocoll liefert Ammoniak und andere Producte, das Taurin bleibt aber unverändert (Gorup-Besanez, Ann. 59, 129).

Alle Gallensäuren, auch die bei Behandlung mit Salzsäure oder Kalilauge daraus entstehenden Säuren, sowie die Lithofellinsäure geben mit Zucker und Schwefelsäure eine ausgezeichnete Reaction (Pettenkofer, Ann. 52, 90): Die Gallensäuren oder Salze derselben enthaltende Flüssigkeit wird mit zwei Drittel Volum concentrirter Schwefelsäure vermischt und wenn die Temperatur auf etwa 70° bis 75° gefallen ist ein Paar Tropfen Zuckerlösung (1 Zucker auf 4 Wasser) hinzugefügt; beim Schütteln nimmt die Flüssigkeit eine purpurviolette Färbung an, je nach der Menge der vorhandenen Gallensäuren stärker oder schwächer. — Diese Reaction dient auch zur Nachweisung der Gallensäuren in anderen thierischen Flüssigkeiten, z. B. im Harn, wobei man nach Neukomm (Ann. 116, 36) am vortheilhaftesten wie folgt verfährt: Der Harn wird mit basisch essigsaurem Blei gefällt, der nach einigen Stunden gesammelte und gewaschene Bleiniederschlag mit kohlensaurem Natrium zur Trockne gebracht, der Rückstand mit absolutem Weingeist ausgezogen, die alkoholische Lösung wieder verdampft und das zurückbleibende Salz in wässriger Lösung mit Zucker und Schwefelsäure geprüft.

§. 577. Cholsäure (Cholalsäure Strecker's), $\text{Ɵ}_{24}H_{40}\text{Ɵ}_5$. — Sie wurde 1838 von Demarcay (Ann. 27, 274) beim Kochen der Galle mit Alkalien erhalten und von Dumas und Pelouze (Ann. 27, 292) analysirt; Theyer und Schlosser (Ann. 50, 244) gewannen sie auf gleiche Weise und untersuchten sie etwas ausführlicher, aber erst Strecker (Ann. 65, 130; 67, 1) erkannte, dass sie in sogenannter gepaarter Verbindung mit Glycocoll und Taurin die Glycocholsäure und Taurocholsäure ausmache und diese Säuren beim Kochen mit Alkalien unter Aufnahme der Elemente des Wassers sich in die genannten Stoffe zerlegen. — Eine concentrirte Lösung der Galle wird mit verdünnter Kalilauge unter Ersetzung des verdampfenden Wassers so lange (mehrere Tage) gekocht, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelt, dann die Lauge bis zur Abscheidung der (Gallen-) Seife in einem Klumpen concentrirt, der Klumpen in Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaction vermischt und der weisse, flockige, an der Luft erhärtende Niederschlag durch Waschen mit warmem Wasser von Schwefelsäure befreit. Diese unreine Cholsäure wird beim Kochen mit Wasser krystallinisch, worauf sie auf einem Filter

abgetrocknet und mit Aether gewaschen und wenn dieser ungefärbt abläuft in kochendem Alkohol gelöst wird; die mit Wasser bis zur Trübung versetzte Lösung scheidet nach einigen Stunden die Cholsäure in krystallinischen Krusten ab, von welchen die Mutterlauge nach der Concentration noch mehr liefert (Theyer und Schlosser).

Ein glycocholsaures Salz (oder das Gemenge desselben mit einem taurocholsauren Salz) wird in Kalilauge gelöst und 24 bis 36 Stunden unter Ersetzung des verdampfenden Wassers gekocht, dann die Lauge concentrirt, das abgeschiedene krystallinische Kaliumsalz in einem Tuch abgepresst und die wässrige Lösung des Kaliumsalzes mit Salzsäure gefällt; der Niederschlag liefert beim Umkrystallisiren aus Aetherweingeist reine Cholsäure. — Soll das bei der Zersetzung auftretende Glycocoll (oder Taurin) noch gewonnen werden, so wendet man zur Zersetzung Barytwasser statt Kalilauge an (Strecker).

Die Cholsäure krystallisirt aus kochendem Alkohol in glasglänzenden leicht zerbrechlichen Tetraedern oder Quadratoktaedern, die $2(C_{24}H_{40}O_5) + 5H_2O$ zusammengesetzt sind, an der Luft verwittern, bei 100° das Krystallwasser vollständig verlieren und bei 170° oder darüber nicht schmelzen oder sich sonst verändern; sie lösen sich in 750 Th. kochendem, 4000 Th. kaltem Wasser, leicht in kochendem, in 21 Th. kaltem Alkohol von 70 Proc. und in 27 Th. Aether. — Beim Vermischen der weingeistigen Lösung mit Wasser bis zur milchigen Trübung oder beim freiwilligen Verdunsten der ätherischen Lösung setzen sich Nadeln, $C_{24}H_{40}O_5 + H_2O$, ab, die an der Luft nicht verwittern, bei 100° die Hälfte des Krystallwassers, bei 130° den Rest verlieren, bei 145° bis 150° schmelzen und zur Constitution gehöriges Wasser abgeben.

Die in Tetraedern krystallisirte Cholsäure schmilzt bei 195°, verwandelt sich bei 205° bis 210° in Choloidinsäure:

$$[2(C_{24}H_{40}O_5) - H_2O = \underset{\text{Choloidinsäure.}}{C_{48}H_{78}O_9},]$$

bei 290° in Dyslysin:

$$C_{24}H_{40}O_5 - 2H_2O = \underset{\text{Dyslysin.}}{C_{24}H_{36}O_3},$$

bräunt sich erst bei 300° und giebt bei trockner Destillation unter Hinterlassung von wenig Kohle ein schwach gelbes, stark saures Oel, das sich in Aether und Alkalien leicht löst. — Die Cholsäure lenkt die Polarisationsebene nach rechts (24°,6 für den rothen, 27°,7 für den gelben Strahl).

Die Cholsäure erleidet beim Kochen mit Salzsäure dieselbe Umsetzung in Choloidinsäure und Dyslysin.

Die Cholsäure löst sich in den verdünnten Lösungen der Alkalien und beim Erwärmen unter Kohlensäureentwickelung in den kohlensauren Alkalien; die meisten Metallsalze bringen Niederschläge in den Lösungen dieser Salze hervor.

Cholsaures Ammonium setzt sich in nadelförmigen Krystallen ab, wenn in die alkoholische Lösung der Säure Ammoniak geleitet und dann Aether zugefügt wird; an der Luft und beim Kochen der wässrigen Lösung entweicht Ammoniak. — Cholsaures Kalium, $C_{24}H_{39}KO_5$. Die alkoholische Säurelösung wird mit Kali neutralisirt und mit Aether vermischt. Nadeln, die erst

über 150° schmelzen. — Cholsaures Barium, $C_{24}H_{39}BaO_5$. Cholsäure wird in Barytwasser gelöst, der überschüssige Baryt mit Kohlensäure gefällt und das Filtrat verdampft; das Salz setzt sich in einer krystallinischen, seideglänzenden Haut ab, löst sich in 30 Th. kaltem, 23 Th. kochendem Wasser, weit leichter in Alkohol. — Cholsaures Silber ist ein Niederschlag, der sich aus heissem Wasser meistens krystallinisch abscheidet und sich in Alkohol leicht löst.

Choloidinsäure (Literatur vergl. Cholsäure) (die Formel dieser Säure wird jetzt allgemein $C_{24}H_{38}O_4$ angenommen, obgleich die Analysen, sowie der Wasserverlust beim Uebergang der Cholsäure in Choloidinsäure in höherer Temperatur zur Formel $C_{48}H_{78}O_9$ führen. Vergl. Strecker, Ann. 67, 23 und 29).

Die Choloidinsäure ist ein Zersetzungsproduct der Cholsäure (siehe diese) in der Wärme und entsteht aus ihr oder aus Glycocholsäure oder Taurocholsäure beim Kochen mit Säuren; direct aus der Galle lässt sie sich ebenfalls darstellen und bildet sich beim Faulen derselben (Gorup-Besanez, Ann. 59, 136).

Da sie durch länger dauernde Einwirkung der Säuren oder Wärme in Dyslysin übergeht, so ist sie schwierig rein zu erhalten.

Galle löst man in einem Ueberschuss concentrirter Oxalsäurelösung und lässt einige Tage an einem warmen Orte stehen; die am Boden sich absetzende harzige Choloidinsäure wird mit Wasser ausgekocht, so lange es sich noch trübt und dann getrocknet (Theyer und Schlosser). — Cholsäure wird auf 200° erhitzt oder mit Salzsäure gekocht und das Product durch Lösen in Weingeist und Fällen mit Aether und abermaliges Lösen in Weingeist und Fällen mit Wasser gereinigt (Strecker).

Die Choloidinsäure ist amorph, pulverisirbar, weiss, gewöhnlich aber etwas gelb, löst sich in Alkohol leicht und scheidet sich auf Zusatz von Wasser harzig ab, löst sich kaum in Aether, schmilzt in kochendem Wasser, nach dem Trocknen erst über 150° und verwandelt sich bei etwa 300° in Dyslysin. Ihre Lösung lenkt die Polarisationsebene nach rechts (31°,3 für den rothen, 38°,8 für den gelben Strahl).

Die Choloidinsäure reagirt sauer, zersetzt in der Wärme die kohlensauren Salze der Alkalimetalle und bildet mit diesen Metallen in Wasser und Weingeist lösliche, mit den übrigen Metallen in Wasser unlösliche und in Weingeist lösliche Salze. Die Salze krystallisiren nicht.

Choloidinsaures Barium, $C_{48}H_{76}Ba_2O_9 + H_2O$ (?) (bei 120°). Die alkoholische Lösung der Säure wird nach Zusatz von Barytwasser zur Trockne gebracht und der Rückstand mit kaltem Alkohol ausgezogen, welche Lösung beim Verdunsten das amorphe Salz hinterlässt. — Choloidinsaures Blei, $C_{48}H_{76}Pb_2O_9, PbHO$ (bei 120°). Das Kaliumsalz wird mit basisch essigsaurem Blei gefällt, der mit Wasser gewaschene Niederschlag in kochendem Alkohol gelöst und die Lösung verdunstet.

Dyslysin, $C_{24}H_{36}O_3$ (Berzelius, Ann. 33, 147; 43, 6. Theyer und Schlosser. Strecker). — Es entsteht bei anhaltendem Kochen der Cholsäure (also auch der Glycocholsäure und Taurocholsäure) mit Salzsäure oder Erwärmen auf 300°. — Beim Kochen der Cholsäure mit Salzsäure nimmt die Löslichkeit des Productes in Alkohol fortwährend ab, die in Aether fortwährend zu, es färbt sich dabei braun, schmilzt zuletzt nicht mehr in der heissen Säure und wird dann zur Reinigung mit Wasser und mit Weingeist ausgekocht, das darin Unlösliche in Aether aufgenommen und mit Alkohol wieder gefällt. — Grauweisse Masse, wenig in kochendem Alkohol, leichter in Aether löslich; von Ammoniak und Kalilauge wird sie nicht

gelöst, beim Kochen mit weingeistigem Kali oder Schmelzen mit Kalihydrat verwandelt sie sich in Choloidinsäure.

§. 578. Glycocholsäure (Cholsäure Strecker's), $C_{26}H_{43}NO_6$. — Das Natriumsalz dieser Säure macht einen Hauptbestandtheil der Ochsengalle aus. Sie wurde 1826 von L. Gmelin krystallisirt erhalten, aber erst durch Strecker's Untersuchungen (Ann. 65, 130; 67, 1) genauer bekannt. — Krystallisirte Galle wird in Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure bis zur eintretenden Trübung vermischt, die nach zwölf Stunden gebildete Krystallmasse auf ein Filter gebracht, mit kaltem Wasser gewaschen, zwischen Papier gepresst und aus kochendem Wasser umkrystallisirt. — Der mit Bleizucker in frischer Galle hervorgebrachte Niederschlag wird mit kochendem Alkohol (von 85 Proc.) behandelt, die noch heisse concentrirte Lösung mit Schwefelwasserstoff zersetzt, vom Schwefelblei abfiltrirt und dieses mit so viel Wasser nachgewaschen, dass die zuerst durchgelaufene alkoholische Lösung dadurch getrübt wird; nach 12 Stunden wird die im Filtrat entstandene Krystallmasse auf einem Filter mit Wasser gewaschen und mit Wasser ausgekocht, welches Paraglycocholsäure ungelöst lässt und beim Erkalten Glycocholsäure in weissen Nadeln abscheidet. — Die Glycocholsäure besteht aus feinen, weissen Nadeln, die nach dem Trocknen das Papier als dünnes, seideglänzendes Blatt überziehen, sich sehr leicht in Alkohol, wenig in Aether, in 300 Th. kaltem und 120 Th. kochendem Wasser lösen, beim Verdunsten der weingeistigen Lösung als Syrup zurückbleiben, beim Vermischen derselben mit Wasser bis zur milchigen Trübung sich aber wieder in Nadeln absetzen. Die Lösung lenkt die Polarisationsebene nach rechts (27°,2 für den rothen, 29°,9 für den gelben Strahl).

Die Glycocholsäure schmilzt beim Erwärmen und zersetzt sich dann. Ihre wässrige Lösung schmeckt bittersüss, röthet Lackmus, giebt mit Bleizucker, Sublimat und salpetersaurem Silber keinen, mit basisch essigsaurem Blei einen geringen Niederschlag.

Sie löst sich in verdünnten Alkalien und Barytwasser und Säuren, auch Essigsäure, scheiden sie aus der Lösung als Harz wieder ab, welches sich aber beim Stehen, namentlich nach Zusatz von Aether in Krystalle verwandelt. Beim Kochen mit Alkalien tritt Zersetzung in Cholsäure und Glycocoll ein:

$$C_{26}H_{43}NO_6 + H_2O = \underset{\text{Cholsäure.}}{C_{24}H_{40}O_5} + \underset{\text{Glycocoll.}}{C_2H_5NO_2}.$$

Kalte concentrirte Schwefelsäure und Salzsäure lösen die Glycocholsäure reichlich und Wasser scheidet sie unverändert aus den Lösungen ab, auch von Essigsäure wird sie aufgenommen und beim Verdunsten in gelinder Wärme aus derselben wieder krystallisirt erhalten. Wird die Lösung in Mineralsäuren erhitzt, so scheiden sich ölige Tropfen ab; es tritt dabei zuerst Wasser aus und werden Verbindungen $C_{26}H_{41}NO_5$ (Cholonsäure) und $C_{26}H_{39}NO_4$ gebildet, worauf bei fortgesetztem Kochen Zerlegung in Glycocoll und Choloidinsäure (zuletzt Dyslysin) stattfindet.

Das glycocholsaure Natrium backt mit concentrirter Schwefelsäure übergossen harzartig zusammen, löst sich dann in der Kälte mit safrangelber, in der Wärme mit rother Farbe und Wasser fällt, je nach der Temperatur, bei welcher die Lösung erfolgte, farblose,

grünliche oder bräunliche Flocken. An der Luft nimmt die durch Schwefelsäure veränderte Glycocholsäure rasch Sauerstoff auf und bildet erst eine rothe, dann blaue, zuletzt braune Substanz (Frerichs und Städeler, Jahresber. 1856, 710).

Glycocholsaures Ammonium, $\mathrm{C_{26}H_{42}(NH_4)NO_6}$, wird beim Einleiten von Ammoniak in eine Lösung der Glycocholsäure in absolutem Weingeist, so lange noch kein Niederschlag entsteht, in nadelförmigen Krystallen erhalten, welche beim Verweilen im Vacuum und Kochen ihrer wässrigen Lösung Ammoniak verlieren. — Glycocholsaures Natrium, $\mathrm{C_{26}H_{42}NaNO_6}$. Die Lösung der Glycocholsäure in kohlensaurem Natrium wird im Wasserbade zur Trockne gebracht, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen und die Lösung mit Aether vermischt; es setzen sich sternförmig gruppirte Nadeln des Natriumsalzes ab, die vollkommen der krystallisirten Galle gleichen, sich leicht in Wasser und in 25 Th. kaltem Alkohol lösen. Bei Abwesenheit jeder Spur Wasser wird das Salz nur amorph durch Aether aus der alkoholischen Lösung gefällt, wenn man aber die mit Aether bis zur Trübung versetzte Lösung mit Wasser bis zum Klarwerden vermischt, so scheidet sich das Salz nach einigen Minuten in Krystallen ab (Städeler). — Glycocholsaures Barium, $\mathrm{C_{26}H_{42}BaNO_6}$. Durch die Lösung der Glycocholsäure in Barytwasser wird Kohlensäure geleitet, die heiss filtrirte Flüssigkeit verdunstet und der Rückstand nochmals in absolutem Weingeist gelöst. Weisse, amorphe Masse, in etwa 6 Th. kaltem Wasser löslich.

Neutrales essigsaures Blei fällt die glycocholsauren Alkalimetalle nur unvollständig, basisch essigsaures Blei dagegen vollständig in weissen Flocken. — Glycocholsaures Silber ist ein weisser Niederschlag, der sich aus heisser wässriger Lösung beim langsamen Erkalten in Nadeln abscheidet und sich am Lichte schwärzt.

Paraglycocholsäure, $\mathrm{C_{26}H_{43}NO_6}$ (Strecker). — Sie bleibt ungelöst, wenn man die aus krystallisirter Galle mit Schwefelsäure oder dem Bleiniederschlag der Galle mit Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure mit Wasser auskocht. — Perlmutterglänzende, mikroskopische, sechsseitige Blättchen, die ausser in der Krystallform und Unlöslichkeit in Wasser sich nicht von der Glycocholsäure unterscheiden. Auch die Salze beider Säuren sind vollkommen gleich und aus der Lösung eines paraglycocholsauren Salzes scheiden Säuren ein Gemenge von Glycocholsäure und Paraglycocholsäure ab.

Cholonsäure, $\mathrm{C_{26}H_{41}NO_5}$ (Strecker, Ann. 70, 166). — Das erste Product der Einwirkung heisser Säuren auf Glycocholsäure; es bildet sich vielleicht auch bei anhaltendem Kochen der Glycocholsäure mit Wasser.

Die beim Erhitzen der Glycocholsäure mit Salzsäure oder Schwefelsäure sich abscheidenden Oeltropfen werden mit Barytwasser behandelt, das unlösliche Bariumsalz mit Säuren zerlegt und der Niederschlag aus Weingeist umkrystallisirt. — Durchscheinende, stark glänzende Nadeln, nicht in Wasser, kaum in Aether, leicht in Alkohol löslich, die mit den Alkalimetallen lösliche, durch Salmiak fällbare, mit Barium und Calcium unlösliche Salze bilden. — Das Natriumsalz, $\mathrm{C_{26}H_{40}NaNO_5}$, krystallisirt.

§. 579. Taurocholsäure (Choleinsäure Strecker's), $\mathrm{C_{26}H_{45}NSO_7}$ (Strecker, Ann. 65, 132; 67, 30; 70, 169). — In der Ochsengalle ist sie in geringer, in der Fischgalle und Galle anderer Thiere in reichlicher Menge enthalten. Ganz frei von Glycocholsäure

hat sie noch nicht dargestellt werden können, die oben gegebene Formel hat man daher aus dem Verhalten des Gemenges gegen Alkalien, wobei Cholsäure, Glycocoll und Taurin auftreten, abgeleitet und aus der Analyse der Salze dieses Gemenges, da der Schwefelgehalt die Menge der Taurocholsäure anzeigt, berechnet.

Beim theilweisen Fällen der alkoholischen Lösung der Ochsengalle mit Aether, Wiederauflösen des Niederschlags und Wiederfällen mit Aether u. s. w. wird ein an Taurocholsäure sehr reiches Natriumsalz gewonnen, das sich in Berührung mit Aether in strahlenförmige Krystalle verwandelt. Die Lösung desselben wird nicht von Säuren, den Salzen der alkalischen Erden, neutralem essigsaurem Blei, wohl aber (doch nicht vollständig) von basisch essigsaurem Blei gefällt; dieser Niederschlag löst sich in kochendem Wasser und scheidet sich beim Erkalten wieder ab. Die aus dem taurocholsauren Blei mit Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure ist auflöslich in Wasser, zersetzt sich aber beim Abdampfen ihrer Lösung, weil der Rückstand sich nicht mehr vollständig in Wasser löst und nach der Auflösung in Alkalien mit Säuren einen Niederschlag giebt. Die Lösung der Taurocholsäure lenkt die Polarisationsebene nach rechts.

Nach Heintz (Lehrbuch der Zoochemie 367) scheint die Taurocholsäure nach folgender Methode rein erhalten werden zu können: Frische Rindsgalle wird mit Bleizucker ausgefällt, das Filtrat mit geringen Mengen basisch essigsaurem Blei vermischt, filtrirt, wieder mit basisch essigsaurem Blei gefällt u. s. w., bis der durch dieses Reagens bewirkte Niederschlag vollkommen weiss und pflasterartig erscheint; man fällt dann vollständig aus, löst den Niederschlag mehreremal in Weingeist und fällt ihn daraus wieder mit Wasser, zerlegt ihn mit Schwefelwasserstoff und verdunstet die vom Schwefelblei filtrirte Flüssigkeit im Wasserbade. Es bleibt eine farblose, blasige, zu einem schneeweissen Pulver zerreibliche Masse, die in Wasser vollständig löslich ist, ein krystallisirtes Bariumsalz und ein in Wasser schwerer als in Alkohol lösliches Kupfersalz liefert.

§. 580. Hyocholsäure, $\mathrm{C}_{25}\mathrm{H}_{40}\mathrm{O}_4$ (Gundelach und Strecker, 62, 205. Ann. 70, 179). — Sie bildet sich aus der Hyoglycocholsäure — Bestandtheil der Schweinegalle — beim Kochen mit Alkalien (vergl. Darstellung der Cholsäure aus Glycocholsäure S. 1108). — Beim freiwilligen Verdunsten der ätherischen Lösung krystallisirt sie in weissen, kleinen, rundlichen Körnern, löst sich leicht in Alkohol, etwas weniger in Aether, nicht in Wasser. — Das Bariumsalz, $\mathrm{C}_{25}\mathrm{H}_{39}\mathrm{Ba}\,\mathrm{O}_4$ (bei 200°) wird durch Chlorbarium aus der ammoniakalischen Lösung der Säure gefällt und durch Lösen in Weingeist gereinigt.

Hyodyslysin, $\mathrm{C}_{25}\mathrm{H}_{38}\mathrm{O}_3$, entsteht bei mehrtägigem Kochen der Hyoglycocholsäure mit Salzsäure, wobei ganz dieselben Erscheinungen beobachtet werden, wie bei gleicher Behandlung der Glycocholsäure. Das Endproduct wird durch Lösen in Aether und Fällen mit Weingeist gereinigt, ist dann nur wenig gefärbt, unlöslich in Ammoniak, wird aber löslich bei Behandlung mit alkoholischer Kalilösung und beim Schmelzen mit Kalihydrat.

Hyoglycocholsäure, $\mathrm{C}_{27}\mathrm{H}_{43}\mathrm{N}\mathrm{O}_5$ (homolog mit Cholonsäure?) (Gundelach und Strecker l. c.). — Das Natriumsalz ist der Hauptbe-

standtheil der Schweinegalle. — Die Schweinegalle wird mit Glaubersalz und wenig Wasser erwärmt, der nach einigen Stunden gebildete Niederschlag abfiltrirt, mit Glaubersalzlösung gewaschen, bei 100° getrocknet, mit absolutem Alkohol behandelt, die Lösung mit Thierkohle entfärbt, mit Aether hyoglycocholsaures Natrium gefällt und die Lösung dieses Niederschlags in Wasser mit Schwefelsäure zersetzt. Es fällt Hyoglycocholsäure, die durch mehrmaliges Lösen in Weingeist und Fällen mit Wasser gereinigt wird. — Die Säure ist weiss und harzig, schmilzt in heissem Wasser, vollkommen getrocknet noch nicht bei 120°, löst sich leicht in Alkohol, kaum in Wasser und Aether, leicht in ziemlich concentrirter Salpetersäure oder Schwefelsäure und in den verdünnten Lösungen der kaustischen und kohlensauren Alkalien. Beim Kochen mit Alkalien und Säuren zeigt sie ein ähnliches Verhalten wie die Glycocholsäure, indem Glycocoll und Hyocholsäure oder Zersetzungsproducte der letzteren gebildet werden. Die Lösung lenkt die Polarisationsebene nach rechts (+ 2°,0 für den gelben Strahl). — Die Salze der Hyoglycocholsäure mit den Alkalimetallen werden aus ihren wässrigen Lösungen durch Kochsalz, Salmiak oder schwefelsaure Alkalien fast vollständig wieder abgeschieden, die mit Barium und Calcium sind unlöslich in Wasser.

Hyoglycocholsaures Ammonium, $2(C_{27}H_{42}(NH_4)NO_5) + H_2O$, wird durch ein Ammoniumsalz aus der frischen Schweinegalle als krystallinisches, in reinem Wasser leicht lösliches Pulver abgeschieden. — Hyoglycocholsaures Natrium, $2(C_{27}H_{42}NaNO_5) + H_2O$, kommt in der Schweinegalle vor (siehe oben) und ist ein weisses, nicht hygroskopisches Pulver. — Hyoglycocholsaures Barium, $2(C_{27}H_{42}BaNO_5) + H_2O$, und Calcium, $2(C_{27}H_{42}CaNO_5) + H_2O$, sind weisse, in Alkohol leicht lösliche Niederschläge. — Hyoglycocholsaures Silber, $2(C_{27}H_{42}AgNO_5) + H_2O$, ist ein gelatinöser, beim Kochen flockig werdender Niederschlag.

Taurochenocholsäure. — Sie kommt in der Gänsegalle vor und wurde von Marsson (Ann. 72, 317) und Heintz und Wislicenus (Journ. f. prakt. Chem. 78, 190) untersucht. — Die Gänsegalle wird mit absolutem Alkohol ausgezogen, die Lösung mit Aether vermischt, der pflasterartige Niederschlag mit einer concentrirten Glaubersalzlösung gewaschen, getrocknet, in absolutem Alkohol gelöst und mit wasserhaltigem Aether vermischt, es scheiden sich nach einiger Zeit zerfliessliche Blättchen von taurochenocholsaurem Natrium ab, aus der mit basisch essigsaurem Blei das Bleisalz gefällt wird, das nach dem Zerlegen mit Schwefelwasserstoff die Taurochenocholsäure als bräunliche Substanz liefert. Beim Kochen mit Barytwasser zerlegt sie sich in Taurin (wenig Glycocoll) und Chenocholsäure, $C_{27}H_{44}O_4$. Letztere ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, scheidet sich daraus amorph (nur einmal krystallinisch) ab, löst sich in verdünnter Kalilauge und diese Lösung giebt mit Chlorbarium einen Niederschlag $C_{27}H_{43}BaO_4$.

§. 581. Zersetzungsproducte der Gallensäure und des Cholesterins mit Salpetersäure (Redtenbacher, Ann. 57, 145. Schlieper, Ann. 58, 375. Gundelach und Strecker, Ann. 62, 226). — Choloidinsäure wird in einer geräumigen Retorte mit concentrirter Salpetersäure erhitzt und das Destillat immer wieder zurückgegossen, bis keine Einwirkung mehr wahrzunehmen ist; in der Retorte bleibt eine weissgelbliche, weiche, kry-

stallinische Masse, die in Wasser zum Theil löslich ist und Choloidansäure, Cholesterinsäure, Oxalsäure und harzige Producte enthält, im Destillat kommen Essigsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Caprylsäure, Caprinsäure und ein schweres Oel vor, welches sich mit Kali in Cholacrol und nitrocholsaures Kalium zerlegt. — Das Cholesterin liefert bei gleicher Behandlung Essigsäure und wahrscheinlich die anderen flüchtigen Fettsäuren, ferner Cholesterinsäure und Oxalsäure (Redtenbacher). Schlieper erhielt aus der Cholsäure, Gundelach und Strecker aus der Hyoglycocholsäure bei Behandlung mit Salpetersäure namentlich Cholesterinsäure.

Nitrocholsäure, $CH_2N_4O_5$ (?). — Das bei der Destillation der Choloidinsäure mit Salpetersäure sich ansammelnde schwere Oel ist nach dem Waschen mit Wasser klar, schwerer als Wasser und leicht löslich in Alkohol. Es riecht betäubend und reizt zu Thränen, reagirt sauer, entwickelt beim Erwärmen rothe Dämpfe und verpufft bei 400°. Beim Vermischen mit Kali färbt es sich gelb, verändert den Geruch und zerlegt sich in Cholacrol und nitrocholsaures Kalium, $CHKN_4O_5$. — Dieses Salz scheidet sich beim Stehen in gelben Krystallen ab, die beim Verdunsten ihrer Lösung in lauwarmem Wasser glänzend und vollkommen ausgebildet gewonnen werden, eigenthümlich, schwach betäubend riechen, so wie sie austrocknen zerspringen und sich zu zersetzen scheinen, bei 100° verpuffen, beim Kochen ihrer Lösung unter Bildung von Salpeter zersetzt werden und beim Vermischen mit verdünnter Schwefelsäure Salpetersäure, salpetrige Säure, Blausäure und ein Oel liefern. Metallsalze bringen in der Lösung keine Niederschläge hervor.

Cholacrol, $C_8H_{10}N_4O_{13}$ (?). — Das bei Darstellung des nitrocholsauren Kaliums bleibende Oel wird mit Wasser gewaschen. — Es ist gelblich, riecht stechend zimmtartig, löst sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, entwickelt bei 100° rothe Dämpfe und zerlegt sich dann zuweilen mit schwacher Explosion. Es verhält sich gegen Säuren und Alkalien indifferent.

Cholesterinsäure, $C_8H_{10}O_5$. — Der bei Behandlung der Choloidinsäure mit Salpetersäure in der Retorte bleibende Rückstand trennt sich in der Ruhe in zwei Schichten, von welchen die obere schaumige Choloidansäure ist, die untere die Cholesterinsäure enthält. Er wird durch einen mit Glaspulver verstopften Trichter filtrirt, das Filtrat mit Wasser vermischt, von einem harzigen Körper getrennt, mit Ammoniak neutralisirt und mit salpetersaurem Silber gefällt. Der aus oxalsaurem und cholesterinsaurem Silber bestehende Niederschlag tritt an kochendes Wasser letzteres ab, das sich beim Erkalten abscheidet und mit Schwefelwasserstoff zerlegt wird. — Die Cholesterinsäure ist eine hellgelbe, dem Kirschgummi gleichende Masse, die aus der Luft Feuchtigkeit anzieht und erweicht, sich leicht in Wasser und Alkohol löst und beim Erhitzen zersetzt wird. — Die Salze der Cholesterinsäure mit den Metallen der Alkalien und alkalischen Erden sind löslich und nicht krystallisirbar, die mit den übrigen Metallen meistens gelbliche Niederschläge. — Cholesterinsaures Silber, $C_8H_8Ag_2O_5$, setzt sich aus heisser wässriger Lösung in krystallinischen Krusten ab.

Choloidansäure, $C_{16}H_{24}O_7$ (?) (siehe Cholesterinsäure). — Sie wird aus heissem Wasser umkrystallisirt. — Aus kochendem Wasser, in dem sie ziemlich schwer löslich ist, krystallisirt sie in langen, haarfeinen Prismen, aus Alkohol, in dem sie sich leicht löst, beim Abdampfen in kleinen körnigen Krystallen, über 100° schmilzt sie und zersetzt sich.

Mit den Metallen der Alkalien und alkalischen Erden bildet sie lösliche, mit den übrigen Metallen unlösliche Salze, die schon beim Waschen mit Wasser zersetzt werden.

§. 582. Lithofellinsäure, $\Theta_{20}H_{36}\Theta_4$ (Goebel, Ann. 39, 237. Ettling und Will, Ann. 39, 242. Wöhler, Ann. 41, 150. Heumann, Ann. 41, 303. Malaguti und Sarzeaud, Ann. 44, 289). — Sie findet sich in den orientalischen Bezoaren, welche sich von den aus Ellagsäure bestehenden (§. 352) dadurch unterscheiden, dass sie beim Erhitzen schmelzen und auch in kaltem Alkohol löslich sind. — Die Bezoare löst man in kochendem absolutem Alkohol und reinigt die beim Erkalten sich abscheidenden Krusten durch Umkrystallisiren aus Weingeist unter Zusatz von Thierkohle.

Die Lithofellinsäure krystallisirt in sehr kleinen, farblosen, harten, leicht zu pulvernden Prismen, löst sich nicht in Wasser, in 29,4 Th. absolutem Alkohol bei 20°, in 6½ Th. kochendem Alkohol, in 444 Th. Aether bei 20° und in 47 Th. kochendem Aether; sie schmilzt bei 205° uud erstarrt wieder krystallinisch, erhitzt man sie aber einige Grade über den Schmelzpunkt, so erstarrt sie zu einer amorphen Masse, die schon wieder zwischen 105° und 110° schmilzt, sich aber aus alkoholischer Lösung krystallinisch abscheidet. An der Luft erhitzt verflüchtigt sie sich in weissen, aromatisch riechenden Dämpfen, bei trockner Destillation geht ein saures Oel über: Pyrolithofellinsäure, $\Theta_{20}H_{34}\Theta_3$.

Die Lithofellinsäure löst sich in concentrirter Schwefelsäure und wird von heisser Salpetersäure in eine gelbe, aus Essigsäure krystallisirende Säure, $\Theta_{20}H_{28}(N\Theta_2)_2\Theta_3$, verwandelt.

Lithofellinsaures Kalium und Natrium sind gummige, in Wasser, Weingeist und Aether lösliche Massen; sie werden aus wässriger Lösung durch Kochsalz abgeschieden und Salzsäure bringt in der Lösung einen Niederschlag von amorpher Lithofellinsäure hervor. — Lithofellinsaures Barium bildet kleine, in Alkohol lösliche Krystalle. — Lithofellinsaures Blei ist ein weisser Niederschlag. — Lithofellinsaures Silber, $\Theta_{20}H_{35}Ag\Theta_4$, wird durch Silberlösung aus der mit Ammoniak vermischten weingeistigen Lösung der Säure gefällt, löst sich beim Erwärmen mit der Flüssigkeit und scheidet sich beim Erkalten wieder in langen, an der Luft rasch schwarz werdenden Nadeln ab.

§. 583. Cholesterin, $\Theta_{26}H_{44}\Theta + H_2\Theta$; $\left.\begin{matrix}\Theta_{26}H_{43}\\H\end{matrix}\right\}\Theta$. — Es findet sich vorzüglich in der Galle und gewissen Gallensteinen, die fast nur aus Cholesterin bestehen, aber auch in den übrigen Theilen des Organismus: im Gehirn, Eidotter, Hoden, Blut, Fäces, Eiter, Exsudaten u. s. w. Es wurde 1775 von Conradi entdeckt, von Chevreul zuerst genauer untersucht und analysirt und später von Pelletier und Caventou (Ann. 6, 24), Redtenbacher (Ann. 57, 166), Schwendler und Meissner (Ann. 59, 107), Zwenger (Ann. 66, 5; 69, 347), Heintz (Ann. 76, 366), Berthelot (Ann. 112, 356), Schiff (Ann. 115, 313) untersucht.

Berthelot erkannte die Alkoholnatur des Cholesterins und stellte zusammengesetzte Aether desselben dar; er glaubt, dass das Cholesterin in eine Reihe mit dem Zimmtalkohol, $C_9 H_{10} O$ (§. 496), gehört.

Die aus Cholesterin bestehenden Gallensteine — welche krystallinisches Gefüge besitzen, schmelzbar und in der Regel leichter als Wasser sind und sich zum grössten Theil in Alkohol und Aether lösen — kocht man mit Alkohol, dem etwas Kali zugesetzt ist, aus, filtrirt durch einen Wasserbadtrichter und sammelt das beim Erkalten in weissen Blättern sich abscheidende Cholesterin. — Gehirn wird zerschnitten, mehreremal mit Alkohol ausgekocht und mit Alkohol übergossen einige Tage stehen gelassen, ausgepresst, zerrieben, zuerst mit kaltem, dann mit heissem Aether ausgezogen und der ätherische Auszug destillirt. Der Rückstand wird mit Weingeist unter Zusatz von etwas Kali ausgekocht, der beim Erkalten der Lösung sich absetzende Niederschlag mit kaltem Aether ausgezogen und das beim Verdunsten desselben sich abscheidende Cholesterin durch Umkrystallisiren gereinigt. — Aus der Lösung in Aetherweingeist scheidet sich bei freiwilligem Verdunsten das Cholesterin in messbaren, monoklinischen Prismen ab, die zum Theil schon an der Luft, vollständig bei 100° das Krystallwasser verlieren, sich nicht in Wasser, wenig in kaltem Weingeist, in 9 Th. kochendem Alkohol von 0,84 spec. Gew., in weniger kochendem absolutem Alkohol, in 3,7 Th. kaltem, in 2,2 Th. kochendem Aether lösen. Die Lösung lenkt das polarisirte Licht nach links (— 27°,5 für den rothen, — 34°,0 für den gelben Strahl).

Das Cholesterin schmilzt bei 137°, sublimirt beim Siedepunkt des Quecksilbers unverändert und liefert in höherer Temperatur feste und flüssige Zersetzungsproducte. — Die flüssigen Producte geben bei der Rectification einen bei ungefähr 140° siedenden Kohlenwasserstoff $C_n H_{2n}$, einen bei etwa 240° übergehenden Kohlenwasserstoff $C_{14} H_{22}$ (?) und beim Ausziehen des Rückstandes mit Aether ein braunes, sammetartiges Pulver, $x C_3 H_2$ (?) (Heintz).

Das Cholesterin wird von kochender Kalilauge nicht angegriffen, entwickelt beim Erhitzen mit Kalihydrat auf 250° Wasserstoff und im Rückstand bleibt eine nicht krystallisirbare, in Alkohol fast unlösliche fettartige Substanz.

Bei Einwirkung nur wenig verdünnter Schwefelsäure in gelinder Wärme werden drei isomere Kohlenwasserstoffe (a-, b- und c Cholesterilin), beim Erhitzen mit concentrirter Phosphorsäure zwei isomere Kohlenwasserstoffe (a- und b Cholesteron) gebildet (Zwenger).

Wird das geschmolzene und gepulverte Cholesterin in einer grossen Flasche einige Tage mit Chlor — von welchem man zur Zeit nur kleine Mengen hinzubringt und dasselbe nach Verschwinden der gelben Farbe immer wieder erneuert — in Berührung gelassen, bis die wieder gepulverte Masse vom Chlor nicht mehr verändert wird, so entsteht ein Substitutionsproduct $C_{26} H_{37} Cl_7 O$, das ein weisses, lockeres Pulver ohne Geruch und Geschmack ist, zwischen den Fingern erweicht, bei 60° schmilzt und wieder amorph erstarrt, einige Grade darüber viel Chlorwasserstoff entwickelt, von Alkohol nur wenig, von warmem Aether leicht gelöst wird und sich aus dieser Lösung in amorphen, weissen Körnern abscheidet. — Brom wirkt dem Chlor ähnlich (Schwendler und Meissner).

Concentrirte Salpetersäure verwandelt das Cholesterin beim Kochen in Cholesterinsäure, Essigsäure und mit dieser homologe Säuren.

Zur Erkennung des Cholesterins dienen die folgenden Methoden: Eine geringe Menge Cholesterin wird mit einem Tropfen concentrirter Salpetersäure in gelinder Wärme abgedampft, der bleibende gelbe Fleck noch warm mit einem Tropfen Ammoniak übergossen, worauf eine rothe Färbung eintritt, die durch Zusatz eines fixen Alkalis nicht wesentlich verändert wird (Unterschied vom Murexid). — Eine Spur Cholesterin wird mit einem Tropfen einer Mischung von 2 bis 3 Vol. concentrirter Salzsäure und 1 Vol. mässig verdünnter Eisenchloridlösung zusammengerieben und vorsichtig zur Trockne verdampft; es tritt dann ein rothes Violett auf, das bei höherer Temperatur in blaues Violett übergeht und zuletzt missfarbig wird (Schiff).

Die zusammengesetzten Aether des Cholesterins bilden sich beim Erhitzen desselben mit Säuren (Berthelot). — Zur Darstellung des Stearinsäure-Cholesterinsäureäthers z. B. wird 1 Th. Cholesterin mit 4 bis 5 Th. Stearinsäure 8 bis 10 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 200° erhitzt, nach dem Erkalten der Inhalt des Rohrs in einem kleinen Kölbchen geschmolzen, etwas Aether und gelöschter Kalk hinzugesetzt und einige Minuten auf 100° erhitzt; bei Behandlung mit kochendem Aether löst sich dann Cholesterin und Stearinsäure-Cholesterinäther, während stearinsaures Calcium ungelöst bleibt; der beim Verdunsten der ätherischen Lösung bleibende Rückstand wird fünf- bis sechsmal in einem kleinen Schälchen mit Alkohol erhitzt und die siedende, das Cholesterin enthaltende Lösung von geschmolzenem Wachs gleichendem Stearinsäure-Cholesterinäther abgegossen, welcher zuletzt noch in siedendem Aether gelöst wird, woraus es sich beim Erkalten krystallinisch abscheidet. — Die Cholesterinäther sind fest, krystallisirbar, fast unlöslich in kaltem, meist auch schwer löslich in heissem Alkohol, mehr oder weniger löslich in Aether; beim Kochen mit wässrigen Lösungen der Alkalien werden sie erst in 8 bis 10 Tagen zersetzt; beim Erhitzen schmelzen sie und zersetzen sich dann unter Freiwerden eines Theils der Säure.

Essigsäure-Cholesterinäther ist noch nicht vollkommen frei von Cholesterin dargestellt, weil er sich ziemlich bedeutend in heissem Alkohol löst; er gleicht der folgenden Verbindung.

Buttersäure-Cholesterinäther, $\left.\begin{matrix}C_4H_7O\\C_{26}H_{43}\end{matrix}\right\}O$, ist eine neutrale, geruchlose, in Aether leicht, in kaltem Alkohol wenig, in siedendem Alkohol mehr lösliche Substanz, die leicht schmilzt und schon bei gewöhnlicher Temperatur halbweich und durchscheinend ist.

Stearinsäure-Cholesterinäther, $\left.\begin{matrix}C_{18}H_{35}O\\C_{26}H_{43}\end{matrix}\right\}O$. — Weisse, glänzende, kleine Nadeln, die sich in kaltem Aether nur wenig lösen, gegen 65° zu einer durchsichtigen Flüssigkeit schmelzen und wieder zu einer mattweissen, nicht krystallinischen Masse erstarren.

Benzoesäure-Cholesterinäther, $\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_{26}H_{43}\end{matrix}\right\}O$. — Kleine, glimmerartige Tafeln, die schwierig rein zu erhalten sind, zwischen 125° bis 130° schmelzen und beim vorsichtigen Erhitzen sich unverändert verflüchtigen.

Das Cholesterinchlorür, $\left.\begin{matrix}C_{26}H_{43}\\Cl\end{matrix}\right\}$, entsteht nach Berthelot beim Erhitzen des Cholesterins mit concentrirter Salzsäure auf 100°, ist durchscheinend und harzartig, aber wegen leichter Zersetzbarkeit noch nicht rein erhalten worden.

Nach Planer (Ann. 118, 25) greift Phosphorchlorid das Cholesterin schon bei gewöhnlicher Temperatur an unter Bildung einer braungefärbten, dickflüssigen, bald krystallinisch erstarrenden Substanz. Durch Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Weingeist und Aether gewinnt man daraus nadelförmige Krystalle von Cholesterinchlorür, das leicht in Aether, schwer in Weingeist löslich ist, bei etwa 100° schmilzt, während des Erkaltens im auffallenden Lichte eine lebhaft violette, im durchgehenden eine gelblichgrüne Farbe zeigt und bei vollständigem Erkalten wieder krystallinisch erstarrt; selbst beim Kochen mit concentrirter Kalilauge wird es nicht verändert.

Kohlenwasserstoffe, $C_{26}H_{42}$ oder $_n(C_{26}H_{42})$, aus dem Cholesterin. — Sie bilden sich bei Einwirkung der Schwefelsäure und Phosphorsäure auf Cholesterin (Zwenger):

$$C_{26}H_{44}O = C_{26}H_{42} + H_2O.$$

Zu concentrirter Schwefelsäure, die mit dem halben Volum Wasser verdünnt und noch 60° bis 70° warm ist, bringt man Cholesterin und tröpfelt dann unter Umrühren so lange concentrirte Schwefelsäure hinzu, bis das Cholesterin die krystallinische Beschaffenheit verloren hat und dunkelroth geworden ist; es wird Wasser hinzugebracht, mit Wasser die Schwefelsäure abgewaschen und mit Aether so lange ausgekocht, als er noch etwas aufnimmt: das Ungelöste ist das a Cholesterilin, aus der ätherischen Lösung fällt Weingeist b- und c Cholesterilin, welche wieder in Aether gelöst und durch Verdunsten dieser Lösung getrennt werden, aus der zuerst b Cholesterilin krystallisirt und sich später das c Cholesterilin harzartig absetzt. — Durch Einwirkung der Schwefelsäure lässt sich der eine Kohlenwasserstoff nicht in den anderen überführen.

a Cholesterilin. — Es krystallisirt aus heissem Terpentinöl in feinen, schwachglänzenden kleinen Nadeln, löst sich sehr wenig in heissem Aether, kaum in Alkohol, ist ohne Geruch und Geschmack, schmilzt bei etwa 240°, zersetzt sich aber schon vorher in der Regel und färbt sich gelb; von Chlor wird es schon bei gewöhnlicher Temperatur, von rauchender Salpetersäure ziemlich leicht zersetzt.

b Cholesterilin. — Weisse, glänzende Blättchen oder Nadeln, leicht in flüchtigen und fetten Oelen in der Wärme, ziemlich schwer in Aether, kaum in Alkohol löslich, ohne Geruch und Geschmack, bei etwa 225° schmelzend und wieder strahlig krystallinisch erstarrend, bei längerem Schmelzen sich zersetzend.

c Cholesterilin. — Es wird durch wiederholtes Lösen in Aether und Fällen mit Weingeist gereinigt, setzt sich beim Verdunsten seiner ätherischen Lösung als gelbliche, harzige Masse ab und wird aus der sehr verdünnten Lösung durch Weingeist als amorphes, schwach gelbliches Pulver gefällt; es ist ohne Geruch und Geschmack, leicht löslich in Aether, den flüchtigen und fetten Oelen, schmilzt bei 127°, erstarrt wieder amorph und verwandelt sich bei trockner Destillation fast vollständig in ein nicht unangenehm riechendes Oel.

Es wird 1 Th. Cholesterin mit 6 bis 8 Th. concentrirter Phosphorsäure eingedampft, bis die Temperatur auf 137° — den Schmelzpunkt des Cholesterins — gestiegen ist, die Phosphorsäure vom zersetzten Cholesterin abgegossen und dieses nach dem Waschen mit Wasser wiederholt mit Alkohol ausgekocht, der a Cholesteron löst und b Cholesteron ungelöst lässt.

aCholesteron. — Es krystallisirt in langen, feinen Nadeln, aus absolutem Alkohol bei langsamem Verdunsten häufig in stark glänzenden, einen halben Zoll langen Säulen, löst sich leicht in Aether, den fetten und flüchtigen Oelen und in kochendem Weingeist, wenig in kaltem Weingeist, schmilzt bei 68⁰, erstarrt wieder krystallinisch und lässt sich fast unverändert überdestilliren.

bCholesteron. — Aus ätherischer Lösung krystallisirt es in feinen, verfilzten Nadeln, löst sich kaum in Weingeist, schwer in Aether, leicht in den ätherischen und fetten Oelen, schmilzt bei etwa 175⁰, erstarrt wieder krystallinisch und destillirt in höherer Temperatur unter theilweiser Zersetzung.

§. 584. Gallenfarbstoffe. — Obgleich die Farbstoffe der Galle noch nicht hinlänglich untersucht sind, um ihre Formeln und chemischen Eigenschaften festzustellen, so ist doch die Annahme von wenigstens zwei Farbstoffen wahrscheinlich, von welchen der eine, das Biliphäin, durch Oxydation sich in den anderen, das Biliverdin, verwandelt.

Biliverdin. — Es wurde von Berzelius (Ann. 43, 1) in der Ochsengalle entdeckt und aus der alkoholischen Lösung der zur Trockne gebrachten Galle mit Chlorbarium gefällt; der mit Wasser und Weingeist gewaschene Niederschlag wurde mit Salzsäure zerlegt, der abgeschiedene Farbstoff mit Wasser und Aether gewaschen und in absolutem Alkohol gelöst, welcher bei freiwilligem Verdunsten das Biliverdin als grünbraunes Pulver zurücklässt; es schmilzt nicht beim Erhitzen, löst sich mit grüner Farbe in Alkalien, wird daraus durch Säuren wieder gefällt und löst sich schwierig in Weingeist und Aether. Aehnlich verfuhr Scherer (Ann. 53, 377) um den Farbstoff aus dem Harn Gelbsüchtiger abzuscheiden: der mit Chlorbarium im Harn hervorgebrachte Niederschlag wird mit Salzsäure und Weingeist zersetzt, das Filtrat verdunstet, mit Wasser gewaschen, wieder in Aetherweingeist gelöst und verdunstet, der Farbstoff bleibt als dunkelgrünes Pulver, löst sich leicht in Weingeist, etwas schwerer in Aether, löst sich in alkalischen Flüssigkeiten mit brauner bis gelber Farbe, die an der Luft schwarzbraun wird, nimmt bei längerer Digestion mit überschüssiger Salzsäure dieselbe Farbe an und erleidet in beiden Fällen durch Aufnahme von Sauerstoff und Abgabe von Kohlenstoff und Wasserstoff eine Veränderung in der Zusammensetzung. — Eine genauere Untersuchung hat zuerst Heintz (Pogg. Ann. 84, 115) ausgeführt. Er benutzte dazu gefärbte Gallensteine, die mit Alkohol und Aether ausgekocht, fein zerrieben und nochmals mit Alkohol und Aether ausgekocht, darauf mit Salzsäure digerirt und mit Wasser vollständig von der Salzsäure wieder befreit wurden. Der braune Rückstand wurde in einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natrium aufgenommen, die Lösung lose bedeckt mehrere Wochen an der Luft stehen gelassen, bis eine Probe über Quecksilber mit Sauerstoff in Berührung nichts mehr absorbirte, filtrirt und mit Salzsäure übersättigt; der schön grüne, flockige Niederschlag wurde ausgewaschen und getrocknet.

Dieses Biliverdin ist geruchlos und geschmacklos, schmilzt nicht beim Erhitzen, löst sich nicht in Wasser und Aether, mit schön grüner Farbe in Weingeist und den Alkalien und geht mit Barytwasser eine grüne, amorphe, in Wasser nicht ganz unlösliche Verbindung ein; die procentische Zusammensetzung dieses Biliverdins entspricht der Formel $\mathrm{C}_{16}\mathrm{H}_{18}\mathrm{N}_2\mathrm{O}_5$.

Biliphäin, Gallenbraun. — Ausser in der Galle findet sich dieser Farbstoff in den Excrementen der Menschen und in einigen Krankheiten im Harn und anderen Flüssigkeiten; in der Gelbsucht bewirkt er die gelbe Färbung der Haut und der Augen. — Zur Darstellung (Heintz l. c.) benutzt man

die gefärbten Gallensteine, welche nach dem Ausziehen mit Weingeist und Aether das Gallenbraun an kohlensaures Calcium und phosphorsaures Calcium gebunden hinterlassen; wahrscheinlich ist es auf ähnliche Weise mit diesen verbunden, wie viele Farbstoffe mit Kohle, es löst sich dann nicht in Weingeist, wird darin aber nach Entziehung der Calciumsalze mit Salzsäure löslich. Um es möglichst zu reinigen, werden die mit Weingeist, Aether und verdünnter Salzsäure digerirten Gallensteine in verdünnter Sodalösung gelöst, die Lösung filtrirt, mit Salzsäure gefällt und der Niederschlag ausgewaschen; damit aber das Biliphäin sich nicht durch Sauerstoffaufnahme in Biliverdin verwandelt, müssen alle Operationen in einer Wasserstoffatmosphäre vorgenommen werden. — Das Biliphäin ist frisch gefällt ein brauner, flockiger Niederschlag, nach dem Trocknen eine zusammenhängende Masse, schmilzt nicht beim Erhitzen, löst sich nicht in Wasser, mit dunkelbrauner Farbe in kochendem Alkohol und mit gelber oder gelbbrauner Farbe in den Alkalien, welche Lösungen an der Luft durch Sauerstoffaufnahme grün werden; die ammoniakalische Lösung giebt mit Chlorbarium und Chlorcalcium braune, flockige Niederschläge; die procentische Zusammensetzung entspricht der Formel $\Theta_{15}H_{18}N_2\Theta_4$.

Nach Valentiner und Brücke (Centralbl. 1859, 248) kann man das Biliphäin aus Chloroform krystallisirt erhalten und da das Biliverdin in diesem unlöslich ist, vollkommen vom Biliverdin trennen; auch mit Weingeist, in dem das Biliverdin leicht, das Biliphäin schwer löslich ist, kann eine Trennung beider bewirkt werden. Zur Darstellung des krystallisirten Biliphäins wird Galle nach dem Trocknen oder unmittelbar aus der Gallenblase genommen, mit Chloroform geschüttelt, die Chloroformlösung abdestillirt, der Rückstand mit starkem Weingeist und Aether gewaschen und getrocknet. Es ist ein ziegelrothes Pulver, löst sich in Ammoniak und wird durch Salzsäure aus dieser Lösung in gelben, amorphen Flocken gefällt, die aus der Lösung in Chloroform wieder krystallinisches Biliphäin liefern; die Lösung in den Alkalien verwandelt sich an der Luft in eine Biliverdinlösung. — Das Biliphäin scheint sich vom Hämatoidin (siehe dieses) nur durch einen Mehrgehalt von 1 At. Θ zu unterscheiden, ist aber nicht damit identisch, wie Valentiner annimmt, sondern unterscheidet sich von demselben sogleich durch die Reaction mit Salpetersäure, in welcher sich das Hämatoidin mit dunkelrother Farbe löst, während das Biliphäin damit die gleich zu erwähnende Farbenerscheinung giebt (Städeler, Ann. 116, 89).

Biliverdin und Biliphäin zeigen beide ein so charakteristisches Verhalten gegen Salpetersäure, dass letztere zur Nachweisung derselben dienen kann: Eine alkoholische oder alkalische Lösung des Biliverdins färbt sich auf Zusatz überschüssiger Salpetersäure, die etwas salpetrige Säure enthält, blau, dann violett, roth und zuletzt gelb, eine Biliphäinlösung färbt sich zuerst grün und zeigt dann dieselben Farbenüancen des Biliverdins. Thierische Flüssigkeiten (Harn u. s. w.) werden ebenso mit Salpetersäure auf Gallenfarbstoffe geprüft; empfindlicher ist diese Reaction nach Brücke, wenn die zu prüfende Flüssigkeit nur mit einigen Tropfen Salpetersäure gemischt wird, so dass sie eine grüne Farbe annimmt und man dann an der Wandung des Gefässes 20 bis 30 Tropfen concentrirter Schwefelsäure hinablaufen lässt; an der Berührungsfläche der Schwefelsäure mit der überstehenden Flüssigkeit bilden sich verschieden gefärbte Schichten, eine untere gelbe, darauf eine rothe, dann violette, blaue und endlich grüne Schicht.

In der Galle soll nach Berzelius (Ann. 43, 57) noch ein Farbstoff, das Bilifulvin vorkommen und Bizio (Schweigg. Journ. 37, 110) will aus der Galle eines Gelbsüchtigen noch einen anderen in grünen Prismen krystallisirenden, das Erythrogen, dargestellt haben.

§. 585. Galle. — Die in der Leber gebildete Galle gewinnt man entweder aus der Gallenblase, oder wenn diese fehlt (bei den Einhufern, Hirschen, Kameelen, dem Papagei, der Taube u. s. w.) aus den grossen Gallengängen oder endlich aus Gallenfisteln. Sie ist eine schleimige, fadenziehende, grüne oder braune Flüssigkeit, von bitterem, hinterher süsslichem Geschmack und eigenthümlichem Geruch, reagirt in der Regel schwach alkalisch, oft auch neutral, mischt sich mit Wasser zu einer wie Seifenwasser schäumenden Flüssigkeit, löst

sich nach dem Eintrocknen im Wasserbade in Alkohol unter Zurücklassung vom Gallenblasenschleim, kann in alkoholischer Lösung mit Thierkohle entfärbt werden und wird aus der alkoholischen Lösung durch Aether grösstentheils gefällt; im Aether bleibt vorzugsweise Cholesterin gelöst. — Die Menge der festen Stoffe in der Galle ist sehr wechselnd: 1,8 Proc. beim Kaninchen, 3 bis 5,1 Proc. beim Hund, 10,6 bis 11,8 Proc. beim Schwein, 10 bis 13 Proc. beim Rind, 10,19 bis 17,73 Proc. beim Menschen; von den festen Stoffen sind durchschnittlich 10 bis 14 Proc. Aschenbestandtheile, welche vorzugsweise aus Natriumsalzen (oder Kaliumsalzen bei den Seefischen) bestehen. Die Mineralsubstanzen der nicht eingeäscherten Galle sind Chlornatrium, etwas phosphorsaures und kohlensaures Natrium, phosphorsaures Calcium und Magnesium, Spuren von Eisen und Mangan, keine schwefelsauren Salze.

Erst durch Untersuchungen Strecker's (Ann. 65, 1 und 130; 67, 1; 70, 149) ist die Zusammensetzung der Galle richtig erkannt: danach besteht der feste Rückstand der Galle aus circa 75 Proc. taurocholsaurem und glycocholsaurem Natrium (oder Kalium). Ausserdem kommen in der Galle Cholesterin, Gallenschleim, Gallenfarbstoffe, Fette und Salze derselben vor.

Die meisten Untersuchungen wurden mit Ochsengalle angestellt, die sich leicht in grösserer Menge erhalten lässt. Thénard unterschied darin 1805 und 1806 zwei Bestandtheile, das durch essigsaures Blei gefällt werdende Gallenharz und das gelöst bleibende Picromel; Berzelius gelangte 1807 zu dem Resultat, dass der wesentliche Bestandtheil der Galle, der Gallenstoff, eine einzige Verbindung sei, die sich in reinem Wasser, aber nicht in Säuren löse. Von Gmelin wurde 1826 eine grössere Arbeit über Galle veröffentlicht, in welcher schon mehrere Substanzen genauer beschrieben wurden: er unterschied als wichtigste Bestandtheile ein Gallenharz, Gallensüss (Picromel Thénard's), Taurin und glycocholsaures Natrium (die Glycocholsäure, von ihm Cholsäure genannt, wurde in Krystallen erhalten), ferner Fette und Cholesterin. — Eine von Demarcay 1838 (Ann. 27, 271) veröffentlichte Untersuchung lieferte der Wahrheit schon sehr nahe kommende Resultate: der Hauptbestandtheil der Galle ist nach ihm das Natriumsalz einer einzigen Säure (Choleinsäure), das Picromel existirt nicht, sondern es wird durch Bleisalze die Gallensäure deshalb nur nicht vollständig gefällt, weil ihr Bleisalz namentlich in essigsaurem Blei löslich ist; aus seiner Gallensäure stellte er durch Kochen mit Säuren Taurin und die Choloidinsäure, durch Kochen mit Alkalien die krystallisirende Cholsäure dar.

Während man nun im Allgemeinen auf dem eingeschlagenen Wege fortarbeitete, auf welchem 1848 das Ziel erreicht und die Constitution der Galle endgültig festgestellt wurde, machte Berzelius 1840 und 1842 (Ann. 33, 139; 43, 1) Untersuchungen bekannt, nach welchen aus der Galle eine Menge schlecht charakterisirter schmieriger Producte entstehen und für die Mulder (Untersuchungen über die Galle) mit einem Aufwand von Mühe und Zeit, welche einer besseren Sache werth gewesen wäre, die quantitativen Belege lieferte. — Die Galle soll aus einem indifferenten, sowohl mit Basen als Säuren verbindbaren Stoffe, dem Bilin bestehen, der durch Kochen mit Säuren in zwei harzige Säuren, Fellinsäure und Cholinsäure, und in Taurin zerfällt; beide Säuren bilden mit wechselnden Mengen Bilin gepaart die in Wasser löslichen Säuren Bilifellinsäure und Bilicholinsäure.

Nach den Untersuchungen Demarcay's erschienen noch zwei Abhandlungen von Kemp (Journ. f. prakt. Chem 28, 154) und Theyer und Schlosser (Ann. 48, 77; 50, 235), welche neue Belege für die Ansicht lieferten, dass die Galle das Natriumsalz einer einzigen Säure sei. Besonders wichtig war aber die von Platner (Ann. 51, 105) gemachte und von Verdeil (Ann. 59, 311) bestätigte Entdeckung den Hauptbestandtheil der Galle — das gallensaure Natrium — krystallisirt darzustellen, welcher dann auch bald die weiteren Entdeckungen Strecker's (siehe oben) folgten, dass nämlich diese Gallensäure aus zwei Säuren, Taurocholsäure und Glycercholsäure besteht, die sich in Taurin, Glycocoll und Cholsäure zerlegen lassen.

Die Leber, in welcher die Bildung der Galle vor sich geht, ist aus verschiedenen Gewebselementen zusammengesetzt; ihre Function besteht in Verjüngung der Blutzellen und Bildung von Galle und Zucker. Während im Pfortader-

blut der Thiere bei Fleischnahrung kaum Spuren von Zucker nachzuweisen sind, findet sich im Lebervenenblut zuweilen bis zu 1 Proc. Zucker; in der Leber selbst kommt neben Zucker noch Glycogen (S. 564) vor, nach Pavy (Jahresber. 1859, 625; 1860, 583) ist in der Leber des lebenden Thieres nur Glycogen, welches sich aber sogleich nach dem Tode in Zucker umsetzt. — In der Leber finden sich noch Harnsäure, Hypoxantin, ferner zuweilen Leucin, Tyrosin und Cystin und in den Organismus eingeführte fremdartige Stoffe, namentlich Metalle in grösserer Menge als anderswo.

§. 586. Carminsäure, $C_{14}H_{14}O_8$. — Dieser in der Cochenille (Coccus Cacti) vorkommende Farbstoff ist am ausführlichsten von Warren de la Rue (Ann. 64, 1), auch noch von Pelletier und Caventou und von Arppe untersucht. — 1 Th. Cochenille wird 20 Minuten mit 40 Th. Wasser gekocht, der Auszug mit schwach angesäuerter Bleizuckerlösung gefällt und der Niederschlag so lange gewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr durch Sublimat getrübt wird, und dann mit Schwefelwasserstoff zerlegt; die vom Schwefelblei abfiltrirte rothe Flüssigkeit wird zum zweiten Male mit angesäuerter Bleizuckerlösung gefällt und der Niederschlag wieder mit Schwefelwasserstoff zerlegt; das Filtrat dampft man unter 38° und zuletzt im Vacuum ein, löst $^7/_8$ des rothen Rückstandes in kochendem absolutem Alkohol, $^1/_8$ in Wasser, fällt diese Lösung mit Bleizucker und digerirt den Niederschlag mit jener alkoholischen Lösung, welche dann mit Aether vermischt, vom entstandenen Niederschlag abgegossen und verdunstet wird; den Rückstand trocknet man im Vacuum. — Die Carminsäure ist eine purpurbraune, amorphe Masse, die beim Zerreiben ein rothes Pulver giebt, sich leicht in Wasser, Alkohol und Aetherweingeist, wenig in reinem Aether löst, bis 136° ohne Zersetzung erhitzt werden kann, in höherer Temperatur ein saures Liquidum liefert, sich dann aufbläht und geringe Mengen rother Dämpfe ausstösst. Salzsäure und Schwefelsäure lösen die Carminsäure unverändert, Chlor, Brom und Jod wirken schnell darauf ein und Salpetersäure verwandelt sie in Oxalsäure und Nitrococcussäure. Die wässrige, schwach sauer reagirende Lösung der Carminsäure wird von Alkalien purpurn gefärbt, von den alkalischen Erden purpurn gefällt und giebt nach Zusatz von Ammoniak mit schwefelsaurem Aluminium einen carmoisinrothen Niederschlag; Zink-, Blei-, Kupfer- und Silbersalze erzeugen purpurfarbene Niederschläge, der Silberniederschlag wird bald reducirt. Die weingeistige Lösung der Carminsäure giebt mit Alkalien purpurfarbene Niederschläge. — Carminsaures Kupfer, $2(C_{14}H_{13}CuO_8) + H_2O$, ist ein rother, nach dem Trocknen brauner Niederschlag, den essigsaures Kupfer in der mit etwas Essigsäure vermischten Carminsäurelösung hervorbringt. — (Nach Schützenberger (Journ. f. prakt. Chem. 74, 444) soll die Carminsäure ein Gemenge von wenigstens zwei Säuren, $C_9H_8O_5$ und $C_9H_8O_7$, sein; auch soll ihre Lösung vom Wasserstoff im Entstehungszustande entfärbt, bei Zutritt der Luft aber wieder gefärbt werden.)

Nitrococcussäure, $C_8H_5(NO_2)_3O_3 + H_2O$. — Man trägt nach und nach 1 Th. Carminsäure in 6 bis 7 Th. Salpetersäure von 1,4 spec. Gew., erwärmt, wenn sich keine rothen Dämpfe mehr entwickeln, die Flüssigkeit einige Stunden, löst den nach dem Verdampfen der Säure sich bildenden Krystallbrei in kochendem Wasser, fällt mit salpetersaurem Blei, zerlegt den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff und verdunstet das Filtrat, aus dem sich zuerst Krystalle von Oxalsäure, dann von Nitrococcussäure absetzen. — Die Nitrococcussäure krystallisirt in gelben, rhombischen Platten, färbt die Haut gelb, löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether und wird

von Schwefelammonium unter Abscheidung von Schwefel zersetzt. Die Salze sind löslich in Wasser, meistens auch in Alkohol und detoniren beim Erhitzen mit grosser Heftigkeit. — Das Ammoniumsalz, $2 [C_4 H_3 (NH_4)_2 (NO_2)_3 O_3] + H_2O$, setzt sich beim Einleiten von Ammoniakgas in die ätherische Lösung der Säure in Nadeln ab. — Das Kaliumsalz, $C_4 H_3 K_2 (NO_2)_3 O_3$, bildet gelbe Krystalle. — Das Bariumsalz, $C_4 H_3 Ba_2 (NO_2)_3 O_2 + H_2O$, schiesst in gelben Krystallen an. — Das Silbersalz, $C_4 H_3 Ag_2 (NO_2)_3 O_3$, durch Verdunsten der Auflösung von kohlensaurem Silber in der Säure im Vacuum dargestellt, krystallisirt in gelben Nadeln.

Axinsäure, $C_{18} H_{28} O_2$ (?) (Hoppe, Journ. f. prakt. Chem. 80, 102). — Sie findet sich in einem Fette, Age oder Axin genannt, welches in Mexico als Arzneimittel angewandt wird und aus der Coccus axin durch Erhitzen der lebenden Thiere mit Wasser gewonnen wird. Es trocknet auf der Haut wie Collodium ein, riecht angenehm, löst sich nicht in Wasser, schwer in kaltem, leichter in heissem Alkohol und in Aether; der Schmelpunkt des in Aether löslichen Theils liegt bei 31°. Beim Verseifen wird eine bei 42° schmelzende Säure $C_{12} H_{24} O_2$ (Laurinsäure) und eine etwas über 0° erstarrende, braune, leicht trocknende Säure, die Axinsäure, gewonnen. Diese verwandelt sich an der Luft theils in eine in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche Substanz, das Aginin, theils in eine bei 35° schmelzende Säure, vielleicht Hypogäsäure (S. 459); das Aginin ist amorph, spröde, hellgelb und färbt sich schon bei 80° unter Gasentwickelung braun.

Cimicinsäure, $C_{15} H_{28} O_2$ (?) (Carius, Ann. 114, 147). — Findet sich in einer Blattwanzenart (Rhapigaster punctipennis), die man mehrere Tage mit kaltem, starkem Alkohol in Berührung lässt, dann zerquetscht und mit kaltem Aether behandelt; die ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten unreine Cimicinsäure, welche durch Umwandlung in das Bariumsalz, Abscheiden mit Salzsäure, Waschen mit Wasser und Trocknen über Chlorcalcium gereinigt wird. Sie ist eine gelbliche, schwach eigenthümlich ranzig riechende krystallinische Masse, schmilzt bei 43°,8 bis 44°,4, zersetzt sich bei der Destillation, ist leichter als Wasser, schwer löslich in absolutem Alkohol, in allen Verhältnissen löslich in Aether und krystallisirt aus diesem bei langsamer Verdunstung in farblosen, sternförmig vereinigten Prismen. Mit den Alkalien bildet sie schäumende Lösungen, aus welchen Kochsalz Seifen abscheidet, die übrigen Salze sind schwer löslich in Wasser, Weingeist und Aether. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht Essigsäure. Mit Phosphorchlorid bildet sich Cimicinchlorür, ein farbloses, in Wasser untersinkendes Oel. (Wohl eine Acrylsäure, §. 215.)

Schweisssäure (Favre, Journ. f. prakt. Chem. 58, 365). — Sie soll als Kalium- und Natriumsalz zugleich mit der Milchsäure im Schweiss vorkommen. — Der zum Syrup verdunstete Schweiss wird mit absolutem Alkohol vermischt und aus dem Filtrat mit nicht im Ueberschuss zugesetzter Salzsäure Chlorkalium und Chlornatrium gefällt; das mit Wasser vermischte Filtrat wird durch Eindampfen concentrirt, mit Silberlösung gefällt, der Niederschlag — Chlorsilber und schweisssaures Silber — mit absolutem Alkohol gewaschen. — Die Zusammensetzung des Silbersalzes ist $C_5 H_8 AgNO_7$. Die freie Säure krystallisirt nicht, entwickelt in der Wärme Ammoniak und giebt mit den Metallen in Wasser lösliche, nicht krystallisirbare Salze.

Medullinsäure, $C_{21} H_{42} O_2$ (?) (Eylerts, Jahresber. 1860, 325). — Wird bei der Verseifung des Knochenmarkfettes gewonnen (mit Palmitinsäure und Oelsäure) und schmilzt bei 72°,5.

Alkaloide.

§. 587. Man bezeichnet mit diesem Namen stickstoffhaltige Verbindungen, die sich mit Säuren zu Salzen vereinigen. Sie finden sich

theils in den Pflanzen oder Thieren, theils werden sie künstlich dargestellt. Sehr viele hierher zu rechnende Verbindungen sind schon früher beschrieben, z. B. die von Wurtz und Hofmann entdeckten Basen der Alkohole, Methylamin, Aethylamin u. s. w., ferner das Anilin und seine Homologen u. s. w. Die Constitution dieser ist uns schon so weit bekannt, dass sie ihren Platz im System angewiesen bekommen können, während über die Constitution der unten zu beschreibenden Alkaloide erst zahlreiche neue Untersuchungen Aufschluss geben müssen. Am leichtesten wird dieses bei den sauerstofffreien, flüssigen und flüchtigen Basen — Chinolin, Coniin, Nicotin u. s. w. — gelingen, auf welche die schon vom Anilin und ähnlichen Basen bekannten Untersuchungsmethoden ohne bedeutende Modificationen angewandt werden können; mühsamer wird ein gleiches Resultat bei den festen sauerstoffhaltigen Basen der Pflanzen zu erreichen sein, welchem ausserdem noch die Kostbarkeit des Materials hindernd in den Weg tritt.

Schon zu Ende des vorigen Jahrhunderts nahm man in dem Organismus energisch wirkender Pflanzen eigenthümliche Stoffe an, welchen diese Wirkung zuzuschreiben sei, und man versuchte auch schon auf chemischem Wege diese Stoffe abzuscheiden; es gelang sogar aus der Chinarinde und dem Opium einen wirksamen Bestandtheil krystallinisch zu gewinnen, ohne aber zu bemerken, dass derselbe basische Eigenschaften besitze, was zuerst von Sertürner 1806 nachgewiesen wurde. Diese Entdeckung beachtete man Anfangs nur wenig und erst eine 1817 von Sertürner veröffentlichte Abhandlung über das Morphin lenkte die allgemeine Aufmerksamkeit auf den Gegenstand. Es folgten sich jetzt die Entdeckungen rasch auf einander, da man das wirksame Princip in den arzneilich wirkenden Pflanzen in neuen Alkaloiden zu finden glaubte, und namentlich wurde die Zahl derselben in den nächsten Jahren von Pelletier und Caventou vermehrt. — Eine grössere Anzahl Alkaloide ward zuerst 1823 von Pelletier und Dumas (Berzelius' Jahresber. 4, 171) quantitativ analysirt, später von Regnault (Ann. 26, 10; 29, 58), Liebig (Ann. 26, 41), Laurent (Ann. 62, 99) und Anderen. Wegen des hohen Molecülargewichts der Alkaloide war es nicht immer leicht, ihre richtige Formel zu finden, und es kann daher nicht Wunder nehmen, dass für viele lange Zeit mehrere Formeln gebräuchlich waren, bis allmälig durch erneuerte und nach verschiedenen Richtungen ausgeführte Untersuchungen die Zweifel über die wahre Molecülarformel schwinden mussten. Was aber die rationelle Formel betrifft, so werden wir diese wohl erst dann mit einiger Sicherheit feststellen können, wenn wir umfassendere Kenntniss über die Synthesis der künstlichen Basen erlangt haben, denn die täglich, vorzüglich durch Eintritt der mehratomigen Radicale, sich mehrenden Formen der Ammoniakverbindungen machen für die Pflanzenalkaloide eine complicirte Zusammensetzung sehr wahrscheinlich. Die von Berzelius gehegte Ansicht, die Alkaloide seien Ammoniak, gepaart mit einer anderen Verbindung, oder die von Laurent aufgestellte, welcher die Alkaloide als Amidverbindungen betrachtete, können nach dem heutigen Stande der Chemie nicht mehr vertheidigt werden und wurden

auch schon früher, z. B. von Liebig mit Erfolg bestritten; ebensowenig verträgt sich mit unseren chemischen Kenntnissen die Vermuthung Fresenius' (Ann. 61, 149), nach welcher (wie im Nitranilin) ein Theil des Stickstoffs in näherer Verbindung mit Sauerstoff (als $N\Theta_4$, $N\Theta_3$, $N\Theta_2$, $N\Theta$) in den Alkaloiden enthalten sei.

Zur Darstellung der Pflanzenalkaloide können einige allgemeiner anwendbare Methoden angeführt werden: Die Pflanze (oder der Pflanzentheil) wird mit Wasser oder verdünnten Säuren extrahirt und wenn das Alkaloid flüchtig ist, der Auszug nach Zusatz eines fixen Alkalis destillirt (vergl. Coniin und Nicotin); gehört das Alkaloid aber zu den nicht unzersetzt flüchtigen, so wird häufig zuerst mit Bleizucker oder Bleiessig Farbstoff, Gerbstoff u. s. w. und aus dem Filtrat mit Schwefelwasserstoff das überschüssig zugesetzte Blei gefällt, dann der so behandelte oder auch der unmittelbar aus der Pflanze gewonnene Auszug durch Abdampfen concentrirt und mit Ammoniak, Kali oder Magnesia vermischt, welche die selten in Wasser löslichen Alkaloide fällen; der Niederschlag wird gesammelt und durch Umkrystallisiren aus Weingeist (oder Aether) unter Zusatz von Thierkohle, oder durch Ueberführen in ein Salz, mehrmaliges Umkrystallisiren desselben, Fällen mit einem Alkali und darauf folgendes Umkrystallisiren des Niederschlags gereinigt. — Seltener wendet man zur Darstellung der Alkaloide Gerbsäure an, welche mit den meisten Alkaloiden in Wasser unlösliche Verbindungen bildet. Der mit Wasser oder verdünnten Säuren bereitete Pflanzenauszug wird, wenn nöthig, mit einem Alkali fast vollständig neutralisirt, mit einem Galläpfelauszug versetzt, so lange Etwas gefällt wird, der Niederschlag mit kaltem Wasser auf Leinwand gewaschen, abgepresst, noch feucht mit pulverigem Kalkhydrat innig zusammengerieben, im Wasserbade getrocknet, gepulvert und mit Weingeist oder Aether ausgekocht; das aus diesem Auszuge gewonnene Alkaloid wird durch Umkrystallisiren u. s. w. gereinigt.

Zur Abscheidung der Alkaloide aus thierischen Substanzen in Vergiftungsfällen ist ebenfalls ein allgemeines Verfahren von Stas (Ann. 84, 379) gegeben, welches sich darauf gründet, dass sie in Wasser und Weingeist lösliche, saure Salze bilden, deren Lösung von saurem kohlensaurem Natrium oder Kalium in der Art zersetzt wird, dass das Alkaloid vorübergehend oder bleibend sich in der Flüssigkeit löst und ihr durch Schütteln mit Aether entzogen werden kann. Die meisten Alkaloide zersetzen sich nicht oder nur sehr langsam in Berührung mit faulenden organischen Körpern, daher man sie in den Leichen auch lange nach dem Tode noch nachweisen kann. — Der Inhalt des Magens oder der Gedärme wird mit dem doppelten Gewicht sehr starken Weingeists vermischt, $1/2$ bis 2 Gr. Weinsäure zugefügt und in einem Kolben auf 70° bis 75° erwärmt. Leber, Herz, Lunge u. s. w. werden zuerst fein zerschnitten, mit starkem Weingeist befeuchtet, ausgepresst und mit Weingeist vollständig erschöpft. — Der auf eine oder die andere Weise gewonnene weingeistige Auszug wird nach dem Erkalten filtrirt, der Rückstand mit starkem Weingeist ausgewaschen und die Flüssigkeit im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet; sollten sich hierbei unlösliche Substanzen ausscheiden, so filtrirt man durch ein mit Wasser benetztes Filter und verdunstet das Filtrat und Waschwasser wieder im Vacuum. Der Rückstand wird in absolutem Weingeist gelöst, wieder im Vacuum verdunstet, der saure Rückstand in wenig Wasser gelöst, nach und nach so lange mit pulverisirtem saurem kohlensaurem Natrium vermischt, als noch Aufbrausen erfolgt, mit dem vier- bis fünffachen Volum reinen Aethers geschüttelt und von der ätherischen Lösung eine Probe der freiwilligen Verdunstung überlassen; je nachdem sich hierbei eine flüssige, flüchtige oder feste nicht flüchtige Base abscheidet, ändert sich der Gang der Untersuchung.

A. Hat die Probe eine flüssige Base gegeben, die auch beim Erwärmen des Gefässes mit der Hand am Geruch zu erkennen ist, so wird der Inhalt des Glases,

aus welchem etwas Aether zur Probe herausgenommen wurde, mit 1 bis 2 Cc. starker Natronlauge geschüttelt, der Aether nach der Sonderung abgegossen und der Rückstand noch einige Male mit Aether ausgezogen; die ätherische Lösung wird mit 1 bis 2 Cc. Wasser, dem ein Fünftel reiner Schwefelsäure zugesetzt ist, geschüttelt, nach einiger Zeit der Aether abgegossen und die untere Schicht mit neuen Mengen Aether gewaschen; diese wässrige Schicht kann die schwefelsauren Salze von Nicotin, Anilin, Chinolin, Pikolin und Petinin enthalten, die in Aether ganz unlöslich sind, bei Gegenwart von Coniin findet sich etwas in der ätherischen Lösung, das Meiste aber auch in der wässrigen Flüssigkeit. Aus der sauren Flüssigkeit wird wieder mit concentrirter Natronlauge das Alkaloid abgeschieden, die Mischung mit Aether ausgezogen und der ätherische Auszug der freiwilligen Verdunstung überlassen; mit dem Aether verflüchtigt sich etwa vorhandenes Ammoniak und das flüchtige Alkaloid bleibt so rein zurück, dass es an seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften erkannt werden kann.

B. Ist eine nicht flüchtige Base zugezogen, so bleibt beim Verdunsten der zur Probe abgehobenen ätherischen Lösung ein Rückstand, der sie enthält oder nicht enthält. In letzterem Falle, wenn also der Aether die feste organische Base nicht aufgenommen hat, wird die ganze Flüssigkeit mit etwas Natron versetzt, wiederholt mit Aether geschüttelt, der sie jetzt sicher aufnimmt, und der Aether verdunstet, welcher in der Regel einen milchigen, animalisch riechenden, alkalisch reagirenden Rückstand lässt; dieser wird mit wenig sehr verdünnter Schwefelsäure behandelt, die saure Flüssigkeit klar decantirt, im Vacuum auf drei Viertel ihres Volums verdunstet, mit einer concentrirten Lösung von reinem kohlensaurem Kalium vermischt, mit absolutem Alkohol ausgezogen und die alkoholische Lösung verdunstet, die dann das Alkaloid in Krystallen liefert.

Nach Otto (Ann. 100, 45) ändert man das Verfahren zur Auffindung der nichtflüchtigen Alkaloide vortheilhaft auf folgende Weise ab: Die Aetherlösung des Alkaloids lässt man verdunsten, löst den Rückstand in wenig schwefelsäurehaltigem Wasser, wäscht die Lösung wiederholt durch Schütteln mit Aether, setzt dann kohlensaures Natrium im Ueberschuss hinzu und zieht das Alkaloid mit Aether aus, welcher es beim Verdunsten krystallinisch hinterlässt (bei Gegenwart von Morphin muss die Lösung sogleich nach Zusatz des kohlensauren Natriums mit Aether geschüttelt werden, weil es sich in diesem nicht löst, sobald es krystallinisch geworden ist).

Es lassen sich einige, vielen nicht flüchtigen Pflanzenalkaloiden gemeinschaftliche Eigenschaften angeben (im Folgenden ist keine Rücksicht auf die flüchtigen genommen): Fast alle sind farblos, krystallisiren, schmecken bitter und sind giftig oder üben wenigstens starke Wirkung auf den Organismus, bläuen geröthetes Lackmus, sind wenig löslich in Wasser — zu den löslichsten gehört das Narcein und Codein —, leicht löslich in Weingeist, zum Theil löslich in Aether:

Zu den in Aether leichter löslichen gehört	Zu den in Aether nicht oder schwer löslichen gehört
Chinin und Chinidin,	Cinchonin und Cinchonidin,
Codein und Thebain,	Morphin und Narcein,
Papaverin und Narcotin.	Strychnin und Brucin;

zum Theil löslich in Chloroform:

100 Th. Chloroform lösen	nach M. Pettenkofer,	nach Schlimpert
Morphin	0,57	1,66
Narcotin	37,16	?
Cinchonin	4,31	2,5
Chinin	57,47	15,0
Strychnin	20,16	14,1
Brucin	56,79	14,0

und auch zum Theil löslich in den flüchtigen und fetten Oelen.

Die Polarisationsebene wird von den Lösungen der Alkaloide abgelenkt.

Nach Bouchardat ist das Rotationsvermögen einiger Alkaloide:

	Lösungsmittel.	Temperatur.	
Chinin	Alkohol	22°	[α] = — 126°,7
Chinidin	„	?	[α] = — 109°,5
Cinchonin	Alkohol mit Salzsäure	?	[α] = + 190°,4
Cinchonidin (nach Pasteur, wahrscheinlich β Cinchonin).	Alkohol	13°	[α] = — 144°,61
Morphin	Verdünnt mit Salzsäure	?	[α] = — 88°,04
Codein	Alkohol	?	[α] = — 118°,2
Narcotin	Alkohol	?	[α] = — 130°,5
Narcein	Alkohol	?	[α] = — 6°,7
Strychnin	Alkohol	?	[α] = — 132°,07
Brucin	Alkohol	?	[α] = — 61°,27

Die meisten Alkaloide schmelzen beim Erhitzen und verflüchtigen sich nicht oder nur theilweise unzersetzt.

Mit Säuren vereinigen sich die Alkaloide nach Art des Ammoniaks, d. h. es tritt directe Vereinigung ohne Abscheidung von Wasser ein; z. B. $C_{17}H_{19}NO_6, HCl$, salzsaures Morphin; $C_{17}H_{19}NO_6, NHO_3$, salpetersaures Morphin; $2C_{17}H_{19}NO_6, SH_2O_4$, neutrales schwefelsaures Morphin. — Es folgt daraus, dass die Alkaloide dem Typus Ammoniak und nicht dem gemischten Typus Ammoniumoxydhydrat angehören. Einige der Alkaloide sind zweisäurig; z. B. Chinin und Cinchonin, es wird daher $C_{20}H_{24}N_2O_2, 2HCl$ neutrales salzsaures Chinin und $C_{20}H_{24}N_2O_2, HCl$ basisch salzsaures Chinin sein.

Mit mehreren Chloriden der Metalle bilden die Alkaloide Doppelsalze, besonders mit Platinchlorid, Goldchlorid, Sublimat und Chlorcadmium. — Die Platinchloridsalze, z. B. $C_{17}H_{19}NO_6, HCl, PtCl_2$, salzsaures Morphin-Platinchlorid, $C_{20}H_{24}N_2O_2, 2(HCl, PtCl_2)$, salzsaures Chinin-Platinchlorid, sind in der Regel unlösliche oder schwer lösliche Niederschläge und lassen sich mit dem grössten Vortheil zur Bestimmung des Moleculargewichts der Base benutzen (Liebig, Ann. 26, 45). Diese Salze erleiden beim Kochen mit überschüssigem Platinchlorid eine Zersetzung, welche z. B. beim Narcotin näher geprüft ist (bei den flüchtigen Basen Pyridin, Picolin u. s. w. ist die Zersetzung von Anderson [Ann. 96, 199] untersucht, §. 411). — Die Doppelsalze mit Goldchlorid sind in der Regel wie die mit Platinchlorid schwer löslich. — Die Doppelsalze mit Sublimat sind im Allgemeinen nicht so schwer löslich als die mit Platinchlorid und Goldchlorid, enthalten auch häufig auf 1 Mol. des Alkalis mehr als 1 Mol. Sublimat, z. B. $C_{23}H_{26}N_2O_4, HCl, 2HgCl$, salzsaures Brucin-Quecksilberchlorid, $C_{17}H_{19}NO_3, HCl, 4HgCl$, salzsaures Morphin-Quecksilberchlorid, sind aber oft durch grosse Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet (Hinterberger, Ann. 77, 201; 82, 311). Die Doppelsalze mit Chlorcadmium endlich schliessen sich denen des Sublimats an, indem sie auf 1 Mol. des Alkaloids mehr als 1 Mol. CdCl enthalten und häufig gut krystallisirbar sind (Williams, Jahresber. 1855, 551. Galletly, Jahresber. 1856, 552).

Aus den Lösungen der Salze werden durch Alkalien und kohlensaure Alkalien die Alkaloide gefällt, welche selten (z. B. das Morphin in Kali oder Natron) sich im Ueberschuss des Fällungsmittels wieder lösen. Die Fällung durch saure kohlensaure Alkalien wird häufig durch

Gegenwart von Weinsäure verhindert: Eine mit Weinsäure angesäuerte Lösung des Cinchonins, Narcotins und Strychnins wird durch saures kohlensaures Natrium gefällt, die des Chinins, Morphins und Brucins dagegen nicht gefällt. Diese Eigenschaft lässt sich zur Trennung der in beiden Gruppen aufgeführten Basen anwenden (Oppermann, Ann. 58, 47).

Die Alkaloide werden aus ihren Lösungen durch Gerbsäure (nicht durch Gallussäure) gefällt, wie schon lange von Dublanc, Berzelius u. A. beobachtet wurde; Weinsäure verhindert diese Fällung bei einigen Alkaloiden (nicht bei Cinchonin und Brucin). — Nach O. Henry (Ann. 15, 301) sind die Niederschläge weiss, käsig, kaum in kaltem, etwas in heissem Wasser, leicht in einigen Säuren und in kochendem Alkohol löslich, werden durch die Oxydhydrate der Alkalien und alkalischen Erden und einiger schweren Metalle zersetzt unter Freiwerden des Alkaloids. — Die Eigenschaft der Alkaloide durch Gerbsäure gefällt und aus dem Niederschlage durch Metalloxydhydrate wieder abgeschieden zu werden, lässt sich zur Darstellung derselben anwenden (S. 1126) und wurde früher auch zur Entdeckung der Alkaloide bei Vergiftungen benutzt.

Phosphormolybdänsäure fällt alle Alkaloide aus ihren Lösungen, auch bei sehr grosser Verdünnung (de Vrij 1853, Ann. 115, 248. Sonnenschein, Ann. 104, 45). Die Niederschläge sind gelb und voluminös, flockig oder pulverig, in Wasser, Alkohol, Aether, den verdünnten Säuren (mit Ausnahme der Phosphorsäure) bei gewöhnlicher Temperatur unlöslich, in den kaustischen, kohlensauren und phosphorsauren Alkalien, meistens unter Abscheidung des Alkaloids, löslich und werden durch Digestion mit den alkalischen Erden oder ihren kohlensauren Salzen unter Abscheidung des Alkaloids zersetzt. — Die Phosphormolybdänsäure kann mit Vortheil zur Abscheidung der Alkaloide aus organischen Gemengen benutzt werden: Man stellt mit verdünnter Salzsäure einen Auszug dar, dampft ihn bei 30° zur Syrupsconsistenz, verdünnt mit Wasser, filtrirt nach mehreren Stunden, versetzt mit überschüssiger Phosphormolybdänsäure, wäscht den Niederschlag mit salpetersäurehaltigem Wasser aus, versetzt ihn in einem Kolben mit kaustischem Baryt, legt an den Kolben ein Entwickelungsrohr, welches mit einem mit Salzsäure gefüllten Kugelapparat in Verbindung steht, und erhitzt; die flüchtigen Basen werden ausgetrieben und von der Salzsäure zurückgehalten; den Kolbeninhalt befreit man mit Kohlensäure vom Barium, verdampft zur Trockne und zieht mit starkem Alkohol das Alkaloid aus.

Die Phosphormolybdänsäure stellt man dar durch Fällen des molybdänsauren Ammoniums mit phosphorsaurem Natrium, Lösen des ausgewaschenen Niederschlags in kohlensaurem Natrium, Eindampfen der Flüssigkeit und Glühen des Rückstandes, mehrmaliges Glühen mit etwas Salpetersäure, wenn Reduction eingetreten sein sollte, Behandeln des Rückstandes mit 10 Th. Wasser unter Zusatz von so viel Salpetersäure, dass stark saure Reaction eintritt, und Filtriren der goldgelben Flüssigkeit.

Nach Scheibler (Jahresber. 1860, 157) ist die Metawolframsäure ein noch empfindlicheres Reagens auf sämmtliche Alkaloide, welche alle dadurch in weissen Flocken gefällt werden. — Ein ähnliches Reagens, welches aber bei grosser Verdünnung nicht alle Alkaloide fällt, ist die saure Flüssigkeit, welche beim Eintröpfeln von Antimonchlorid in wässrige Phosphorsäure entsteht; bei den meisten Alkaloiden entsteht ein weisser, flockiger Niederschlag (F. Schulze, Ann. 109, 177).

Chlor und Brom zersetzen die Alkaloide, wenn sie mit den in Wasser vertheilten freien Alkaloiden oder mit den Lösungen ihrer Salze in Berührung gebracht werden. Ausser Salzsäure bilden sich häufig

noch basische Chlor- und Bromsubstitute, aber auch indifferente Producte (Pelletier, Ann. 29, 48. Laurent, Ann. 69, 9; 72, 305. Anderson, Ann. 77, 341). — Jod vereinigt sich mit den Alkaloiden zu meistens krystallisirenden Verbindungen, welche durch Fällen einer weingeistigen Lösung des Alkaloids oder eines seiner Salze mit Jodtinctur oder Zusammenreiben des Alkaloids mit Jod und Auskochen der Masse mit Weingeist erhalten werden (Pelletier, Ann. 22, 113).

Aus den schwefelsauren Salzen der Chinabasen bilden sich durch ihre optischen Eigenschaften ausgezeichnete Krystalle, wenn man die erwärmte Lösung derselben in Weingeist und Essigsäure mit Jodtinctur vermischt (Herepath, Jahresber. 1857, 406; 1858, 364).

Beim Erhitzen einiger Alkaloide (Morphin, Narcotin) mit einem geringen Ueberschuss an Schwefelsäure treten Verbindungen auf, die als die neutralen schwefelsauren Salze — $2 H_2 \Theta$ angesehen werden können (Arppe, Ann. 55, 96. Laurent und Gerhardt, Ann. 68, 358). Bei Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf einige (Chinin und Cinchonin) werden Sulfosäuren erhalten (Schützenberger, Ann. 108, 353). — Salpetersäure erzeugt aus den Alkaloiden selten basische Nitroproducte (aus Codein, Anderson, Ann. 77, 341 und Papaverin, Anderson, Ann. 94, 235), in der Regel geht die Zersetzung weiter und es bilden sich gefärbte harzige Producte, die beim Kochen mit Kali Methylamin, Trimethylamin u. s. w. entwickeln (Anderson, Ann. 75, 80). — Salpetrige Säure bildet Producte, die sich von der ursprünglichen Base durch einen Mehrgehalt von Sauerstoff oder von Wasserstoff und Sauerstoff unterscheiden (Schützenberger, Ann. 108, 346).

Bei der Destillation mit Kalihydrat entwickeln viele Alkaloide flüchtige Basen, wie Methylamin Aethylamin, Chinolin (Chinin, Cinchonin und Strychnin), Piperidin (Piperin) u. s. w.

Das Verhalten der Alkoholjodüre gegen viele Alkaloide ist schon untersucht und in allen Fällen das Auftreten eines Jodürs beobachtet, das nicht durch Kali, sondern durch Silberoxyd zersetzt wird und dabei eine in Wasser leicht lösliche, stark alkalisch reagirende Substanz giebt, die alle Eigenschaften der Oxydhydrate der Ammoniumbasen besitzt. Es scheinen demnach die meisten Alkaloide zur Gruppe der Nitrilbasen zu gehören.

Auch ist bei einigen Alkaloiden die Metamorphose studirt, welche sie bei Einwirkung der Säurechlorüre erleiden; es sind dabei basische Producte gewonnen, welche sich von dem angewandten Alkaloid durch Substitution 1 At. H durch ein einatomiges Säureradical unterscheiden (Schützenberger, Ann. 108, 352).

Chinolinbasen.

§. 588. Die drei Basen dieser Gruppe:

Chinolin, $C_9 H_7 N$,
Lepidin, $C_{10} H_9 N$,
Kryptidin, $C_{11} H_{11} N$,

finden sich im Steinkohlentheer und treten (wenigstens die beiden ersten) bei der Destillation des Chinins und Cinchonins mit Kalihydrat auf; das Chinolin wird auch bei gleicher Behandlung des Strychnins gewonnen. Besonders bemerkenswerth ist die Beständigkeit, welche sie Salpetersäure gegenüber zeigen, selbst beim Kochen werden sie nur sehr langsam von derselben zersetzt. Aus dem Verhalten gegen Alkoholjodüre folgt, dass sie Nitrilbasen sind, ob aber die 3 At. H des Ammoniaks durch ein dreiatomiges Radical, z. B. $\overset{'''}{\text{C}_9\text{H}_7}$ in Chinolin ersetzt sind, oder ob diese Atomgruppe in mehrere Radicale zerlegt werden muss, lässt sich aus den vorliegenden Untersuchungen nicht feststellen.

Chinolin, Leukolin, C_9H_7N; $\overset{'''}{C_9H_7}\}N$. — Es wurde 1834 von Runge (Pogg. Ann. 31, 68) im Steinkohlentheer entdeckt, von Gerhardt (Ann. 42, 310; 44, 279) bei Destillation des Chinins, Cinchonins nnd Strychnins mit Kalihydrat erhalten und von Hofmann (Ann. 53, 427) die Identität beider nachgewiesen. Nach Williams' neuesten Versuchen (Jahresber. 1860, 361) soll sich jedoch das aus Steinkohlentheer dargestellte Chinolin von dem aus Cinchonin gewonnenen gegen Jodamyl verschieden verhalten (siehe unten).

Mit der Untersuchung des Chinolins beschäftigten sich vorzüglich noch Hofmann (Ann. 47, 76), Bromeis (Ann. 52, 130), Laurent (Ann. 62, 101), Williams (Journ. f. prakt. Chem. 66, 334; 69, 355; 76, 251) und v. Babo (Journ. f. prakt. Chem. 72, 73).

Die bei Darstellung des Anilins aus Steinkohlentheer gewonnene weingeistige Lösung von oxalsaurem Chinolin, aus welcher das oxalsaure Anilin herauskrystallisirt ist (S. 730), wird mit Kali vermischt und destillirt, indem man die Vorlage wechselt, wenn das Uebergehende nicht mehr von Chlorkalk gebläut wird (kein Anilin mehr enthält) (Hofmann). — Schweres Steinkohlentheeröl von hohem Siedepunkt wird mit Schwefelsäure geschüttelt, die saure Flüssigkeit mit Kalk destillirt und das in Wasser untersinkende Destillat zur Zerstörung der Basen der Anilingruppe mit Salzsäure und salpetrigsaurem Kalium behandelt; die saure, wässrige Flüssigkeit wird abgegossen, mit Wasserdampf behandelt, durch Kohle filtrirt und mit Kali die Basen abgeschieden, die nach dem Trocknen über Kalihydrat durch zahlreiche fractionirte Destillationen in das bei 238° siedende Chinolin, das bei 252° bis 257° siedende Lepidin und das bei etwa 274° siedende Kryptidin zerlegt werden (Williams). Chinin und Cinchonin werden in einer Retorte mit Kalihydrat (3 bis 4 Th.) und etwas Wasser (1/4 bis 1 Th.) destillirt, das Destillat nach Uebersättigung mit Säure zur Entfernung des Pyrrols mehrere Tage gekocht und das wieder getrocknete Destillat der fractionirten Destillation unterworfen (Gerhardt, Bromeis, Williams).

Das Chinolin ist ein wasserhelles, dünnflüssiges, stark lichtbrechendes Oel, von 1,081 spec. Gew. bei 10°, das durchdringend an Bittermandelöl und Blausäure erinnernd riecht, scharf und bitter schmeckt, schon bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, bei 238° siedet, bei 0° ziemlich viel Wasser löst und sich bei 15° unter Abscheidung von Wasser trübt, sich wenig in Wasser löst, mit Weingeist, Aether, den flüchtigen und fetten Oelen in jedem Verhältniss mischbar ist, das Eiweiss nicht coagulirt und Chlorkalklösung und Fichtenholz nicht färbt. Das Chinolin verharzt an der Luft, erstarrt mit rauchender Salpeter-

säure zur Krystallmasse ohne Bildung von Zersetzungsproducten, wird beim Kochen mit rauchender Salpetersäure langsam in braunes (keine Pikrinsäure enthaltendes) Harz verwandelt, entzündet sich mit trockner Chromsäure, verharzt mit wässriger Chromsäure und wird von übermangansaurem Kalium in Ammoniak und Oxalsäure zerlegt. Chlor bildet unter heftiger Einwirkung ein gelbes Oel oder schwarzes Harz, Brom wirkt ähnlich, und eine Mischung von Salzsäure und chlorsaurem Kalium erzeugt ein orangerothes, beim Erkalten zähe werdendes Oel. Beim Schmelzen von Kalium im Chinolindampf entsteht Cyankalium, beim Ueberleiten des Dampfes über glühenden Natronkalk tritt nur geringe Zersetzung ein.

Mit Schwefelsäure-Methyläther oder Schwefelsäure-Aethyläther bildet das Chinolin schön gefärbte, harzige Producte.

Das aus Cinchonin dargestellte Chinolin (noch gemengt mit homologen Basen, Pyrrol und Pyrolinbasen) giebt bei 10 Minuten dauerndem Kochen mit 1,5 Th. Jodamyl eine röthlichbraune Mischung, die beim Erkalten zu einer Krystallmasse erstarrt; wird sie 10 Minuten mit 6 Th. Wasser gekocht, das heisse Filtrat allmälig mit überschüssigem Ammoniak vermischt und nach einstündigem Kochen abkühlen gelassen, so scheidet sich ein violetter, in Weingeist löslicher Farbstoff ab; wird zum Filtrat statt Ammoniak etwa drei Viertel zwanzigprocentige Kalilösung gefügt, so scheidet sich nach viertelstündigem Kochen ein blauer Farbstoff (Cyanin) ab. Aus Steinkohlentheer dargestelltes Chinolin liefert bei gleicher Behandlung den Farbstoff nicht, wohl aber nach einer anderen Methode (Williams).

Die Salze des Chinolins krystallisiren leicht.

Salzsaures Chinolin. Das trockne Chinolin absorbirt unter starker Wärmeentwickelung Salzsäuregas und erstarrt beim Abkühlen zu einer Krystallmasse; das mit Salzsäure neutralisirte Chinolin verdunstet im Vacuum zum Syrup. — Mit Platinchlorid giebt die Lösung einen gelben, krystallinischen Niederschlag, $€_9H_7N, HCl, PtCl_2$, der aus der Lösung in kochendem Wasser in goldgelben Nadeln anschiesst. Beim Kochen des trocknen Chinolins mit Platinchlorür fällt ein blassgelbes, in Wasser fast unlösliches Pulver, $€_9H_7NPtCl$, das sich in Chinolin löst und auf Zusatz von Salzsäure zu dieser Lösung als $€_9H_7NPtCl, HCl$ — gelber Niederschlag — wieder abscheidet (Williams). — Sublimat bewirkt in der salzsauren Lösung einen weissen Niederschlag, $€_9H_7N, 2HgCl$, der sich beim Erhitzen in der Flüssigkeit löst und beim Erkalten in perlglänzenden Schuppen anschiesst. — Salpetersaures Chinolin, $€_9H_7N, NH⊖_3$. Der beim Verdunsten der salpetersauren Chinolinlösung bleibende teigige Rückstand scheidet aus der Lösung in heissem Weingeist weisse, luftbeständige, bei 100° nicht schmelzende Krystalle ab, die leicht in Wasser und Weingeist, nicht in Aether löslich sind. — Schwefelsaures Chinolin besteht aus weissen, strahligen Krystallen. — Oxalsaures Chinolin. Saures, $€_9H_7N, €_2H_2⊖_4$. Die Lösungen von 24,3 Th. Chinolin und 16,5 Th. trockner Oxalsäure werden nach dem Vermischen verdunstet und der Rückstand aus Weingeist umkrystallisirt; seideglänzende Nadeln, die sich bei 100° unter Chinolinentwickelung zersetzen.

Die Ammoniumbasen des Chinolins sind von Williams untersucht.

Methylchinolin. — Das Jodür bildet sich bei 10 Minuten dauerndem Erhitzen des Chinolins mit Methyljodür auf 100° und bildet schöne Krystalle, deren wässrige Lösung mit Silberoxyd in Jodsilber und eine stark alka-

lische, wenig beständige Flüssigkeit zerfällt. — Mit Platinchlorid entsteht eine schwer lösliche Verbindung, $Є_{20}H_{10}NCl, PtCl_2$.

Aethylchinolin, das aus Jodäthyl und Chinolin dargestellte Jodür, $Є_{11}H_{12}NJ$, krystallisirt aus Weingeist in Würfeln, wird bei 100° vorübergehend roth und liefert mit Wasser und Silberoxyd Jodsilber und eine farblose alkoholische Lösung, welche beim Verdunsten im Wasserbade carmoisinroth, zuletzt blau wird. Bei Zerlegung mit schwefelsaurem Silber entsteht eine anfangs farblose, im Wasserbade carmoisinroth, an den Rändern dunkelblau werdende Flüssigkeit, die einen schwarzrothen Rückstand lässt; dieser liefert mit Wasser eine carmoisinrothe Lösung, welche durch Säuren scharlachroth, durch Ammoniak rosenroth gefärbt wird und mit Kalilauge einen violetten, in Wasser wenig, in Weingeist leicht löslichen Niederschlag giebt. — Die Verbindung des Aethylchinolinchlorürs mit Platinchlorid, $Є_{11}H_{12}NCl, PtCl_2$, ist ein gelber Niederschlag.

Amylchinolin. — Das Jodür, $Є_{14}H_{18}NJ$, scheidet sich bei mehrstündigem Erhitzen des Chinolins mit Jodamyl auf 100° ab und das Chlorür bildet mit Platinchlorid eine Verbindung, $Є_{14}H_{18}NCl, PtCl_2$.

Methylirisin. — Bei Behandlung des Chinolins mit Schwefelsäure-Methyläther, zuletzt unter Erwärmung bildet sich eine mit Wasser mischbare Flüssigkeit, aus welcher Kali oder Baryt unter Entwickelung eines scharf riechenden Dampfes einen öligen, bald in eine harzige violette Masse übergehenden Körper fällt. Durch Abfiltriren, Lösen in Wasser, Versetzen mit Schwefelsäure, dass die blaue Farbe gerade verschwindet, Abdampfen bis fast zur Trockne, Ausfällen der Schwefelsäure mit Baryt, Vermischen der violetten Lösung mit 4 Vol. absolutem Alkohol, Filtration, Entfernen des gelösten Bariums mit Kohlensäure, Verdunsten des Filtrats und Behandeln des Rückstandes mit Aether, bleibt die Substanz als eine violette, nicht ohne Zersetzung flüchtige Masse, die sich in Wasser mit dunkelrother, in Alkohol mit violetter bis indigblauer Farbe, aber nicht in Aether löst; im trocknen Zustande ist sie amorph, zähe, violett, prachtvoll kupferglänzend, wird an der Luft durch Wasseraufnahme grün und zersetzt sich erst über 150°. Das Methylirisin ist eine schwache Base, löst sich in verdünnten Säuren unter Verschwinden der Farbe, welche durch Alkalien sogleich wieder hergestellt wird, und lässt beim Verdunsten der Lösungen in stärkeren Säuren amorphe Salze. — Oxydirende Substanzen und überschüssige Säuren zersetzen das Methylirisin leicht. Aehnlich dem Schwefelsäure-Methyläther verhält sich der Schwefelsäure-Aethyläther gegen Chinolin (v. Babo. Vergl. Verhalten des Chinolins gegen Jodamyl).

Lepidin, $Є_{10}H_9N$ (Williams, Journ. f. prakt. Chem. 66, 334; 69, 355). — Es bildet sich bei der trocknen Destillation des Cinchonins und findet sich im Steinkohlentheeröl. — Darstellung vergleiche Chinolin. — Das aus dem Cinchonin dargestellte besitzt nach häufig fractionirter Destillation den Siedepunkt 266° bis 271°, das aus Steinkohlentheeröl gewonnene den Siedepunkt 252° bis 257° und ist dann ein dem Chinolin ähnliches Oel, das 1,072 spec. Gew. bei 15° (aus Steinkohlentheer) besitzt. Beim Sieden wird es etwas zersetzt. — Salzsaures Lepidin, $Є_{10}H_9N, HCl$, besteht aus kleinen, farblosen, bei 100° nicht schmelzenden Nadeln und giebt mit Platinchlorid einen Niederschlag, $Є_{10}H_9N, HCl, PtCl_2$. — Salpetersaures Lepidin, $Є_{10}H_9N, NHΘ_3$, bildet harte, luftbeständige, bei 100° nicht schmelzende Säulen.

Das Lepidin wird von den Alkoholjodüren in Methyl-, Aethyl- und Amyllepidin verwandelt.

Das Aethyllepidinjodür, $\text{Є}_{10}H_9(\text{Є}_2H_5)NJ$, besteht aus schön gelben Nadeln, die bei 100° vorübergehend blutroth werden; mit Platinchlorid giebt die salzsaure Verbindung einen anfangs weichen, später krystallinisch werdenden Niederschlag, $\text{Є}_{10}H_9(\text{Є}_2H_5)NCl,PtCl_2$.

Amyllepidinjodür, $\text{Є}_{10}H_9(\text{Є}_5H_{11})NJ$, schiesst in kleinen, in Wasser schwer löslichen Krystallen an.

Kryptidin, $\text{Є}_{11}H_{11}N$ (Williams, Journ. f. prakt. Chem. 69, 355). — Die bei etwa 274° siedenden Producte des Steinkohlentheeröls, welche bei der Darstellung des Chinolins erhalten werden, vermischt man in salzsaurer Lösung mit Platinchlorid, krystallisirt das niederfallende Salz aus kochendem Wasser um und wäscht es mit Aetherweingeist. Die Zusammensetzung dieses Platinsalzes ist $\text{Є}_{11}H_{11}N,HCl,PtCl_2$.

§. 589. Nicotin, $\text{Є}_{10}H_{14}N_2$; $\left.\begin{matrix}\text{Є}_5\overset{'''}{H}_7\\ \text{Є}_5\overset{'''}{H}_7\end{matrix}\right\}N_2$. — Es findet sich in den verschiedenen Tabakssorten (Nicotiana Tabacum, rustica, macrophylla, glutinosa) an Säuren gebunden und wurde 1828 von Posselt und Reimann isolirt. Vorzüglich untersucht wurde es von Henry und Boutron-Charlard (Journ. f. prakt. Chem. 10, 208), Liebig und Gail (Ann. 18, 66), Barral (Journ. f. prakt. Chem. 26, 49; 41, 466), Schlössing (Journ. f. prakt. Chem. 40, 184), v. Planta und Kekulé (Ann. 87, 1) und Stahlschmidt (Ann. 90, 280).

Der Gehalt an Nicotin in trocknen entrippten Blättern ist nach Schlössing: französische Tabake: 3,2 Proc. bis 7,9 Proc.; virginischer Tabak: 6,8 Proc.; Maryland-Tabak: 2,3 Proc.; Havanna: unter 2 Proc. Der Tabaksrauch enthält Nicotin, welches sich beim Rauchen aus langen Pfeifen in der Schwammdose ansammelt (Melsens, Ann. 49, 353). — Zur quantitativen Bestimmung des Nicotins im Tabak (Schlössing, Schiel, Ann. 105, 257) werden 10 Gr. zerschnittener Tabak mit ammoniakhaltigem Aether in einem Apparat ausgezogen, der den durch Erwärmen verdampften und in einer Kühlvorrichtung wieder condensirten Aether immer aufs Neue durch den Tabak treibt; die ätherische Lösung wird dann durch Verdunsten von Aether und Ammoniak befreit und im Rückstand mit titrirter Schwefelsäure der Gehalt an Nicotin ermittelt; 49 Th. concentrirter Schwefelsäure entsprechen 162 Th. Nicotin.

Zur Darstellung des Nicotins wird zerschnittener Tabak mit Wasser ausgekocht, die colirte Flüssigkeit zum Extract verdunstet, noch warm mit dem doppelten Volum Alkohol vermischt und von den beim Stehen sich bildenden Schichten die obere von der unteren fast festen (viel äpfelsaures Calcium enthaltenden) abgegossen; der Weingeist wird abdestillirt, der Rückstand nochmals mit Weingeist ausgezogen und die Lösung verdunstet, darauf mit concentrirter Kalilauge versetzt und mit Aether geschüttelt. Die ätherische Lösung wird mit gepulverter Oxalsäure vermischt, der zum Syrup zerfliessende Niederschlag mit Aether gewaschen, mit Kali zersetzt, wieder mit Aether geschüttelt, die abgehobene ätherische Lösung erst im Wasserbade destillirt, dann längere Zeit auf 140° im Wasserstoffstrome und endlich auf 180° erhitzt, wo reines Nicotin übergeht. — Der Tabak wird mit Wasser, dem 1 Proc. Schwefelsäure zugesetzt ist, macerirt, die Flüssigkeit nach 24 Stunden abgepresst, zum Syrup verdunstet und mit $\frac{1}{6}$ Vol. concentrirter Kalilauge destillirt; das Destillat wird mit Oxalsäure neutralisirt, zur Trockne gebracht, der Rückstand mit Alkohol ausgekocht, die Lösung verdunstet und mit Kalilauge und Aether geschüttelt. Die abgehobene ätherische Lösung wird wie vorhin beschrieben ist behandelt.

Das Nicotin ist ein farbloses, durchdringend nach Tabak riechendes und brennend schmeckendes Liquidum, das bei — 10° nicht fest wird, schon bei 100° weisse, unerträglich riechende Dämpfe entwickelt;

bei 146⁰ langsam überdestillirt, bei 240⁰ bis 250⁰ kocht, dabei jedesmal (auch im Kohlensäurestrome) einen geringen Rückstand lässt; das spec. Gew. ist 1,027 bei 15⁰ und 0,9424 bei 101⁰,5. In Wasser, Weingeist und Aether ist es in allen Verhältnissen löslich und an der Luft zieht es mit Begierde Wasser an, vom Terpentinöl bedarf es 40 Th., in fetten Oelen ist es leichter löslich. Die Polarisationsebene lenkt es stark nach links ab. Es wirkt sehr giftig, ein Tropfen reicht schon hin einen Hund zu tödten. — Das Nicotin färbt sich am Lichte dunkler und verharzt an der Luft. Von Salpetersäure wird es mit Heftigkeit angegriffen und in eine dicke, gelbe Masse verwandelt, ohne dass Oxalsäure entsteht; nach vollendeter Einwirkung der Salpetersäure geht bei der Destillation mit Kali eine Base über, die vielleicht Aethylamin ist (Anderson, Ann. 75, 82). In eine mit Chlorgas gefüllte Flasche getropft tritt heftige Einwirkung und Entwickelung von Chlorwasserstoff ein, wobei das Nicotin blutroth wird, sich aber nach einiger Zeit am Lichte entfärbt und in niedriger Temperatur lange Nadeln absetzt. Das salzsaure Nicotin wird von Chlor in eine schön krystallisirte, in Wasser leicht, in Weingeist nicht lösliche Chlorverbindung verwandelt (Geuther und Hofacker, Ann. 108, 55). — Wässrige Nicotinlösung wird von Jodtinctur auch bei starker Verdünnung erst gelblich, dann carmoisinroth gefärbt; beim Vermischen ätherischer Lösungen von Jod und Nicotin wird Wärme frei und nach einiger Zeit scheidet sich Trijodnicotin als Krystallmasse ab. — Die Lösung des Nicotins in warmer, concentrirter Schwefelsäure färbt sich langsam rothbraun und scheidet auf Zusatz von Natron wieder unverändertes Nicotin ab. — Natronhydrat zersetzt beim Erhitzen das Nicotin, es geht bei der Destillation eine anders riechende Flüssigkeit über, die mit Salzsäure und Platinchlorid kein salzsaures Nicotin-Platinchlorid, sondern beim Verdunsten in Weingeist leicht lösliche Krystalle absetzt. — Cyan verwandelt das Nicotin in ein braunes, nicht krystallisirendes und nicht basisches Product. Mit Cyansäure-Aethyläther entsteht eine in schönen Blättern krystallisirende Verbindung.

Das Nicotin reagirt alkalisch, neutralisirt die Säuren vollständig und liefert Salze, deren Lösungen beim Abdampfen leicht Nicotin verlieren und von Jod wie das Nicotin gefärbt werden; in Aether sind sie, mit Ausnahme des essigsauren Salzes, unlöslich. — Nicotin fällt die meisten Metalle aus ihren Lösungen.

Salzsaures Nicotin, $\text{Є}_{10}H_{14}N_2, 2HCl$. Wird durch Sättigen des Nicotins mit trocknem Salzsäuregas und Hinstellen des Products in's Vacuum in langen, zerfliesslichen, weissen Fäden erhalten, die sich auch in Weingeist lösen und flüchtiger als Nicotin sind. Die concentrirte Lösung giebt mit Platinchlorid einen gelben, krystallinischen Niederschlag, die verdünntere setzt nach einiger Zeit gelbe Säulen, $\text{Є}_{10}H_{14}N_2, 2(HCl, PtCl_2)$, ab, die sich schwierig in Wasser, nicht in Weingeist lösen.

Wird zu einer Auflösung von Platinchlorür in Salzsäure unter Umrühren allmälig Nicotin getropft, so scheidet sich ein pomeranzengelbes krystallinisches Pulver ab, $\text{Є}_{10}H_{14}N_2, 4HCl, 2PtCl$, und die davon getrennte Mutterlauge liefert beim Verdunsten rothe Säulen, $\text{Є}_{10}H_{14}N_2, 2(HCl, PtCl)$. Beide Salze sind nicht in Aether, Weingeist und kaltem Wasser, dagegen in heissem Wasser löslich (Raewsky, Ann. 70, 232).

Wässriges Nicotin fällt aus einer Sublimatlösung einen weissen, krystallinischen Niederschlag, $C_{10}H_{14}N_2, 2\,HgCl$; wird zu einer Lösung des Nicotins in verdünnter Salzsäure so lange concentrirte Sublimatlösung getropft, als sich der Niederschlag noch wieder löst, so setzen sich nach einigen Tagen farblose Krystalle ab: $C_{10}H_{14}N_2, 6\,HgCl$; überschüssige Sublimatlösung bringt in salzsaurem Nicotin einen Niederschlag hervor, der aus heissem Wasser in strahlig gruppirten Nadeln anschiesst: $C_{10}H_{14}N_2, HCl, 8\,HgCl$.

Salpetersaures und schwefelsaures Nicotin krystallisiren nicht oder nur sehr schwierig. — Salpetersaures Silber bildet mit Nicotin die in Säulen krystallisirende Verbindung $2\,C_{10}H_{14}N_2, NAgO_3$, wenn beide in weingeistiger Lösung — Nicotin im Ueberschuss — vermischt und die Lösung verdunstet wird; die ebenfalls in Säulen krystallisirende Verbindung $C_{10}H_{14}N_2, NAgO_3$, wenn die Silberlösung im Ueberschuss genommen wird. — Oxalsaures Nicotin ist krystallinisch und leicht löslich in Wasser.

Das Nicotin verwandelt sich mit den Alkoholjodüren in die Jodüre nicht flüchtiger Ammoniumbasen von der Formel, z. B. für die Aethylverbindung, $\left.\begin{matrix} C_5'''H_7 \\ C_5'''H_7 \\ (C_2H_5)_2 \end{matrix}\right\} N_2J_2$. Gerhardt (Traité 4, 185) nimmt an, dass sich das Molecül $C_{10}H_{14}N_2$ bei dieser Metamorphose spalte in $2\,C_5H_7N$ und demnach das erwähnte Jodür die Formel $\left.\begin{matrix} C_5'''H_7 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} NJ$ bekäme.

Methylnicotin (Stahlschmidt). — Das Jodür $\left.\begin{matrix} (C_5'''H_7)_2 \\ (C_2H_5)_2 \end{matrix}\right\} N_2J_2$ setzt sich beim Vermischen des Nicotins mit überschüssigem Jodmethyl krystallinisch ab und wird durch Waschen mit Weingeist und Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Die Lösung scheidet mit Silberoxyd Jodsilber ab und giebt beim Verdunsten einen dunkeln, nicht krystallinischen, geruchlosen Rückstand, wahrscheinlich Methylnicotinoxydhydrat. Dieses besitzt stark basische Eigenschaften und bildet schwierig krystallisirende Salze. — Platinchlorid fällt die salzsaure Lösung und der in heissem Wasser gelöste Niederschlag setzt ein krystallinisches Pulver ab: $(C_5H_7)_2(CH_5)_2N_2Cl_2, 2\,PtCl_2$.

Aethylnicotin (v. Planta und Kekulé). — Nicotin wird mit überschüssigem Jodäthyl eine Stunde im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbade erwärmt u. s. w. (vergl. Methylnicotin).

Die wässrige Lösung des Aethylnicotinoxydhydrats ist geruchlos, stark alkalisch, scheidet beim Erwärmen ein rothbraunes Oel ab und liefert bei der Destillation oder beim Stehen an der Luft oder Verdampfen im Vacuum nach faulen Fischen riechendes, braunes Oel und eine tief rothe alkalisch reagirende Flüssigkeit. Die Salze des Aethylnicotins sind leicht löslich.

Das Aethylnicotinjodür, $(C_5H_7)_2(C_2H_5)_2N_2J_2$, krystallisirt in farblosen Säulen, löst sich leicht in Wasser, wenig in Weingeist und Aether, wird durch kalte Kalilauge nicht verändert, schmilzt beim Erhitzen und liefert bei der Destillation Nicotin und Jodäthyl. — Platinchlorid fällt aus der Lösung des Aethylnicotinchlorürs gelbe Flocken, die aus heissem Wasser in orangerothen Säulen krystallisiren, $(C_5H_7)_2(C_2H_5)_2N_2Cl_2, 2\,PtCl_2$.

Amylnicotin (Stahlschmidt). — Das Jodür wird durch Erhitzen des Nicotins mit Jodamyl gewonnen und durch Silberoxyd daraus Jodsilber ab-

geschieden. Die wässrige Lösung giebt bei der Neutralisation mit Säuren nicht krystallisirende Salze des Amylnicotins und nach der Sättigung mit Salzsäure mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag: $(\text{C}_5H_7)_2(\text{C}_5H_{11})_2N_2Cl_2,2PtCl_2$.

Eine Verbindung $\left.\begin{matrix}\text{C}_5H_7\\ \text{C}_5H_7\end{matrix}\right\}N_2, 2\,\text{C}_7H_5\text{O}Cl$ bildet sich unter starker Erhitzung als zähe Masse beim Vermischen von Nicotin mit Chlorbenzoyl; wird aber die Lösung des Nicotins in wasserfreiem Aether mit Chlorbenzoyl vermischt, so krystallisirt die anfangs zähe Schicht unter dem Aether nach einigen Stunden in weissen, wawellitähnlichen Kugeln, die an feuchter Luft zum Syrup zerfliessen. Das Chlor lässt sich in der Verbindung unmittelbar mit salpetersaurem Silber fällen (Will, Ann. 118, 206).

Nicotianin, $\text{C}_{23}H_{32}N_2\text{O}_3$(?). — Es wurde 1823 von Hermbstädt (Schweigg. Journ. 31, 442) bei der Destillation der Tabaksblätter mit Wasser erhalten, dann von Posselt und Reimann (Berz. Jahresb. 1831, 193), Landerer (Buchner's Repert. 53, 205) und Barral (Compt. rend. 21, 1376) untersucht. — Das über trockne Tabaksblätter destillirte Wasser scheidet beim Stehen weisse, blättrige Krystalle des Nicotianins ab, die wie Tabaksdampf und Hollunderblüthen riechen, dem Tabaksdampf ähnlich schmecken, in geringer Menge nicht giftig auf den Organismus wirken, in Weingeist und Aether löslich sind, schon bei gewöhnlicher Temperatur allmälig verdampfen, beim Erwärmen schmelzen und sich verflüchtigen, neutral reagiren, sich in verdünnten Säuren nicht merklich lösen und bei der Destillation mit Kalilauge Nicotin liefern.

§. 590. Coniin, $\text{C}_8H_{15}N$, $\left.\begin{matrix}\text{C}_8{}''H_{14}\\ H\end{matrix}\right\}N$. — Es findet sich in allen Theilen des Schierlings (Conium maculatum). — Es wurde 1827 von Giseke entdeckt, von Geiger (Berz. Jahresber. 1831, 220) zuerst rein dargestellt und vorzüglich von Ortigosa (Ann. 42, 313), Blyth (Ann. 70, 73) und von Planta und Kekulé (Ann. 89, 129) genauer untersucht. — Die zerquetschten Samen werden mit Natronlauge destillirt, so lange das Uebergehende noch alkalisch reagirt; das Destillat wird mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, zum Syrup verdunstet, mit Aetherweingeist ausgezogen, der wieder zum Syrup verdunstete Auszug mit concentrirter Natronlauge destillirt, das übergehende Nicotin mit Kalihydrat entwässert und im Vacuum rectificirt. — Häufig ist das Coniin mit Methylconiin gemengt. — Das Coniin ist ein wasserhelles, öliges Liquidum, das durchdringend, widrig nach Tabak und Schierling riecht, sehr scharf schmeckt und äusserst giftig wirkt; das spec. Gew. ist 0,88 bis 0,89; es verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum ohne Rückstand zu lassen, wird bei der Destillation in geringem Grade zersetzt und besitzt nach verschiedenen Angaben einen zwischen 168° und 212° liegenden Siedepunkt. Das Coniin kann in niedriger Temperatur ein gleiches Volum Wasser aufnehmen und wird dadurch dünnflüssig, löst sich aber nur wenig in Wasser und zwar in der Kälte mehr als in der Wärme, so dass eine in der Kälte gesättigte Lösung sich in der Wärme trübt; in Weingeist, Aether, den flüchtigen und fetten Oelen ist es leicht löslich. — Das Coniin färbt sich an der Luft dunkler und verharzt, scheidet aus Silberlösung metallisches Silber ab und entwickelt bei der Oxydation mit Salpetersäure, mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure oder beim Verdunsten der Lösungen seiner

Platin- und Quecksilbersalze Buttersäure. — Chlor wird vom Coniin unter Entwickelung von Wärme und weissen Nebeln aufgenommen und verwandelt sich bei anhaltendem Einleiten in weisse Krystalle, die sehr flüchtig sind, sich leicht in Wasser, Weingeist und Aether lösen und aus letzterem wieder krystallisiren. Mit Brom gesteht das (reine) Coniin sogleich zu einer aus Nadeln bestehenden Krystallmasse, oder verwandelt sich in eine nicht krystallinische, beim Abdampfen im Vacuum dunkelroth werdende Masse, die mit heissem Wasser und Thierkohle behandelt eine im Vacuum farblose Nadeln absetzende Lösung liefert; diese Nadeln sind leicht in Wasser und Weingeist, weniger in Aether löslich, verändern sich nicht an der Luft und schmelzen bei etwa 100° unter geringer Entwickelung von Coniindämpfen. Jodtinctur bringt in weingeistiger Coniinlösung einen dunkelbraunen Niederschlag hervor, der sich wieder zur farblosen Flüssigkeit löst; wird die nur mit so viel Jodtinctur vermischte Lösung, dass keine Färbung eingetreten ist, im Vacuum verdunstet, so bleiben eine bräunliche Mutterlauge und in Wasser, Weingeist und Aether leicht lösliche Krystalle (Blyth).

Das Coniin reagirt stark alkalisch, fällt viele Metalloxyde aus ihrer Lösung, bildet mit den Säuren in Wasser und Weingeist lösliche, meist nicht krystallisirbare Salze, die sich häufig schon beim Eindampfen ihrer Lösung unter Verflüchtigung von Coniin zersetzen.

Salzsaures Coniin, $\text{€}_8H_{15}N, HCl$. Farblose, zu Sternen vereinigte lange Nadeln, die luftbeständig sind und deren Lösung sich beim Eindampfen in der Wärme färbt. Die weingeistige mit weingeistigem Platinchlorid vermischte Lösung setzt beim Verdunsten im Vacuum tief rothe Säulen — $\text{€}_8H_{15}N, HCl, PtCl_2$ — ab, die etwas über 100° unter Entwickelung von Coniin schmelzen und sich in Wasser, Weingeist und Aether lösen. Das Salz entwickelt bei anhaltendem Kochen mit Platinchlorid Kohlensäure, den Geruch nach Buttersäure und einer fettigen Materie, wenig eines beim Erkalten theilweise erstarrenden Oeles und Platin wird reducirt; nach vierwöchentlichem Kochen bleibt beim Verdunsten ein schwarzer Rückstand, der an kochendes Wasser Platinsalmiak, purpurfarbene Säulen und weisse Nadeln abgiebt (Blyth).

Salpetersaures Coniin bleibt beim Verdunsten seiner Lösung in gelinder Wärme als extractartige, mit Krystallen vermischte Masse.

Schwefelsaures Coniin ist eine gummige mit Spuren von Krystallen gemengte Masse.

Weingeistige Sublimatlösung bringt in weingeistiger Coniinlösung einen Niederschlag, $\text{€}_8H_{15}N, 4HgCl$, hervor, der sich beim Umrühren zu einer zähen, blassgelben Masse vereinigt und an der Luft allmälig erhärtet.

Das Coniin ist eine Imidbasis.

Die bei Einwirkung der Alkoholjodüre sich bildenden Nitrilbasen und Ammoniumbasen sind von v. Planta und Kekulé (l. c.) untersucht.

Methylconiin, $\left.\begin{matrix}\text{€}_8H_{14}\\ \text{€}H_3\end{matrix}\right\}N$. — Es macht einen häufigen Bestandtheil des käuflichen Coniins aus und geht bei der Destillation des Methyl-Aethylconiinammoniumoxydhydrats über. — Farbloses, wie Coniin riechendes Oel, leichter als Wasser.

Aethylconiin, $\left.\begin{matrix}C_8H_{14}\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N$. — Das Coniin wird mit Jodäthyl eine halbe Stunde auf 100° im zugeschmolzenen Rohre erhitzt und das sich bildende Jodür durch Destillation mit Natronlauge zersetzt. — Stark lichtbrechendes, farbloses Oel, wie Coniin riechend, leichter als Wasser und beim Destilliren keinen constanten Siedepunkt zeigend. Es löst sich wenig in Wasser und die Lösung trübt sich beim Erwärmen. Die Salze krystallisiren nicht beim Verdunsten. — Salzsaures Aethylconiin ist ein zerfliesslicher Krystallbrei, der beim Stehen des Coniins neben starker Salzsäure im Vacuum sich bildet. Beim Verdunsten seiner weingeistigen Lösung mit Platinchlorid über Schwefelsäure scheidet sich die Verbindung:

$$C_8H_{14}(C_2H_5)N, HCl, PtCl_2$$

als gelbes, in Wasser und Weingeist leicht, in Aether nicht lösliches Krystallpulver ab.

Methyl-Aethylconiin. — Das Jodür $\left.\begin{matrix}C_8H_{14}\\C_2H_5\\CH_3\end{matrix}\right\}NJ$, bei Einwirkung des Jodäthyls auf Methylconiin sich bildend, besteht nach dem Waschen mit Aetherweingeist und Umkrystallisiren aus Wasser oder Weingeist aus Nadeln, schmilzt beim Erhitzen und zerlegt sich in Methylconiin und Jodäthyl. Von Kalilauge wird es nicht zersetzt, Silberoxyd scheidet aus der wässrigen Lösung Jodsilber ab und die davon getrennte, geruchlose Flüssigkeit hinterlässt beim Verdunsten eine farblose, zerfliessliche Masse (die durch Kohlensäureaufnahme theilweisse krystallinisch geworden ist), aus Methyl-Aethylconiinammoniumoxydhydrat bestehend. Bei der Destillation zerlegt es sich in Wasser, Elayl und Methylconiin. Mit Säuren bildet es krystallisirbare zerfliessliche Salze. — Beim Vermischen der salzsauren Lösung mit Platinchlorid scheidet sich ein gelbes Krystallpulver oder grössere Oktaeder, $C_{11}H_{22}NCl, PtCl_2$, ab, die nicht in Weingeist und Aether, schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich sind.

Biäthylconiin. — Das aus Aethylconiin und Jodäthyl dargegestellte Jodür besteht aus in Wasser und Weingeist löslichen Krystallen; Silberoxyd scheidet aus ihnen Jodsilber ab und die das Oxydhydrat enthaltende Lösung ist geruchlos, reagirt alkalisch und schmeckt bitter. — Die salzsaure Lösung wird nicht von Platinchlorid gefällt, beim Verdunsten scheidet sich die Verbindung $C_{12}H_{24}NCl, PtCl_2$ krystallinisch ab.

§. 591. Conydrin, $C_8H_{17}NO$ (Wertheim, Ann. 100, 328). — Es findet sich neben Coniin in den Blüthen und dem reifen Samen von Conium maculatum. — Der mit heissem schwefelsäurehaltigem Wasser bereitete Auszug wird nach der Uebersättigung mit Natronlauge destillirt, das Destillat nach dem Sättigen mit Schwefelsäure zum Syrup verdunstet, mit absolutem Weingeist ausgezogen und der wieder verdunstete Auszug mit Kalilauge und Aether vermischt; die ätherische Lösung wird zuerst aus dem Wasserbade und nach Verjagung des Aethers bei sehr langsam gesteigerter Temperatur im Wasserstoffstrom destillirt, wo zuerst Coniin übergeht und bei 150° oder höherer Temperatur Krystallblätter von Conydrin sich im Retortenhalse absetzen. Diese werden nach Abkühlen mittelst einer Kältemischung durch Abpressen von Coniin gereinigt und wiederholt aus Aether umkrystallisirt. — Perlglänzende, irisirende Krystallblätter, die schwach, in der Wärme stärker dem Co-

niin ähnlich riechen, weniger giftig als Coniin wirken, sich ziemlich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösen, bei geringem Erwärmen schmelzen und schon unter 100⁰ sublimiren. Es reagirt stark alkalisch. — Mit Salzsäure bildet es keine krystallisirende Verbindung; die mit Platinchlorid vermischte weingeistige Lösung der salzsauren Verbindung liefert beim Verdunsten im Vacuum und an der Luft lange, rothe Krystalltafeln: $C_8H_{17}NO, HCl, PtCl_2$.

Beim $1\frac{1}{2}$stündigen Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid auf 200⁰ im zugeschmolzenen Rohr zerfällt das Conydrin in Coniin und Wasser:

$$C_8H_{17}NO = C_8H_{15}N + H_2O.$$

§. 592. Spartein, $C_8H_{13}N$ oder $C_{15}H_{26}N_2$. — Von Stenhouse (Ann. 78, 15) in Spartium Scoparium entdeckt. — Die zerkleinerte Pflanze wird 6 bis 8 Stunden mit Wasser ausgekocht, der Auszug auf ein Zehntel verdunstet, nach 24 Stunden die Chlorophyll und Scoparin enthaltende Gallerte abgepresst, diese wieder in heissem, salzsäurehaltigem Wasser gelöst und nach dem Erstarren zur Gallerte abgepresst, die abgepresste saure Flüssigkeit eingedampft und mit überschüssiger Soda destillirt; das mit Kochsalz versetzte Destillat liefert bei der Destillation zuerst Ammoniak, dann Spartein als schweres Oel, welches mit Chlorcalcium getrocknet und im Kohlensäurestrome rectificirt wird. — Das Spartein ist ein farbloses, dickflüssiges Oel, schwerer als Wasser, schwach nach Anilin riechend, bitter schmeckend und stark narkotisch wirkend; es siedet bei 288⁰ und löst sich wenig in Wasser. — An der Luft färbt es sich langsam braun; mit Brom bildet es ein braunes Harz; beim Kochen mit rauchender Salpetersäure zersetzt es sich langsam, Wasser scheidet braune Flocken ab und die abfiltrirte Flüssigkeit liefert mit Chlorkalk Chlorpikrin, mit Kali destillirt eine flüchtige Base; beim Kochen mit überschüssiger Salzsäure wird es zersetzt. — Es reagirt stark alkalisch.

Salzsaures und salpetersaures Spartein krystallisiren nicht. — Platinchlorid bringt in der Lösung des salzsauren Sparteins einen gelben Niederschlag, $C_8H_{13}N, HCl, PtCl_2 + H_2O$, hervor, der aus der Lösung in heisser Salzsäure beim Erkalten krystallisirt und sich beim Kochen mit Wasser oder Weingeist zersetzt. — Sublimat fällt aus der Lösung des salzsauren Sparteins $C_8H_{13}N, HCl, HgCl$, welche Verbindung aus heisser Salzsäure in glänzenden Krystallen anschiesst und sich kaum in Wasser und Weingeist löst. — Pikrinsaures Spartein, $C_8H_{13}N, C_6H_3(NO_2)_3O$, ist ein gelber, krystallinischer Niederschlag, welcher aus kochendem Alkohol in langen Nadeln anschiesst.

§. 593. Piperin, $C_{17}H_{19}NO_3$ $\left[\begin{matrix} C_{12}H_9'O_3 \\ C_5H_{10}'' \end{matrix}\right\} N \Big]$. — Es findet sich im schwarzen und langen Pfeffer (Piper nigrum und P. longum) und im schwarzen Pfeffer von Westafrika (Cubeba Clusii, Piper caudatum) und wurde 1819 von Oerstedt (Schweigg. Journ. 29, 80) entdeckt. Es wurde vorzüglich untersucht von Wertheim (Ann. 70, 58), Anderson (Ann. 75, 82; 84, 345), Cahours (Ann. 84, 342), welche das Auftreten von Piperidin beim Erhitzen mit Alkalien bemerkten und das Piperidin untersuchten, v. Babo und Keller (Journ. f. prakt. Chem. 72, 53) und Strecker (Ann. 105, 317; 118, 280), welche die Zerlegung des Piperins in Piperinsäure und Piperidin beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilösung entdeckten. — Grob gepulverter Pfeffer wird nach

dem Waschen mit kaltem Wasser wiederholt mit Weingeist digerirt, der beim Abdestilliren des Weingeistes bleibende Rückstand mit kaltem Wasser gewaschen und in Weingeist unter Zusatz von Kalkhydrat (ein Sechzehntel vom angewandten Pfeffer) gelöst. Das Filtrat liefert nach der Concentration Piperin, welches durch Zerreiben, Waschen mit Aether und Umkrystallisiren aus Weingeist unter Zusatz von Thierkohle gereinigt wird.

Das Piperin krystallisirt in farblosen, glasglänzenden Prismen, ist fast geschmacklos, schmeckt aber in weingeistiger Lösung scharf pfefferartig, löst sich sehr wenig in heissem Wasser, ziemlich leicht in Weingeist und Aether, namentlich in der Wärme, die Lösung ist optisch unwirksam und reagirt nicht alkalisch; es schmilzt etwas über 100°, erstarrt wieder zu einem blassgelben, durchsichtigen Harz und zersetzt sich in höherer Temperatur.

Das Piperin löst sich nicht merklich in verdünnten Mineralsäuren. — Salzsaures Piperin, $Є_{17}H_{19}NΘ_3, HCl$. Piperin absorbirt trocknes Salzsäuregas und bildet diese Verbindung, wenn es zuletzt bis zum Schmelzen darin erhitzt wird. Sie erstarrt beim Erkalten krystallinisch, zerlegt sich mit Wasser in Salzsäure und Piperin und löst sich in Weingeist. — Aus der mit Salzsäure und Sublimat vermischten weingeistigen Lösung des Piperins setzen sich gelbe, glänzende Krystalle, $2Є_{17}H_{19}NΘ_3, HCl, 2HgCl$, ab, die nicht in Wasser, leicht in heissem Weingeist löslich sind. — Die mit Platinchlorid und rauchender Salzsäure vermischte weingeistige Lösung scheidet grosse, morgenrothe Krystalle, $2Є_{17}H_{19}NΘ_3, HCl, PtCl_2$, ab, welche in Weingeist aber kaum in Wasser löslich sind und von letzterem zersetzt werden.

Der elektrische Strom zersetzt das in angesäuertem Wasser gelöste Piperin mit Heftigkeit; Brom verwandelt es in ein nicht krystallinisches Product; concentrirte Schwefelsäure färbt es blutroth, auf Wasserzusatz verschwindet die Farbe; bei Behandlung mit salpetriger Säure und Destillation des Products mit Kalilauge entsteht ein nadelförmiges Sublimat, das leicht löslich in Weingeist und Aether ist, in heissem Wasser schmilzt und mit Kali erhitzt eine Säure bildet, die wie Salicylsäure auf Eisenchlorid reagirt; Salpetersäure verwandelt es unter heftiger Einwirkung in ein dunkles Harz, das sich beim Erhitzen theilweise löst, mit Kalilauge blutroth färbt und beim Erhitzen mit demselben Piperidin übergehen lässt.

Beim Erhitzen mit Natronkalk liefert das Piperin Piperidin und beim Kochen mit weingeistigem Kali zerlegt es sich in Piperidin und piperinsaures Kalium:

$$\underset{}{Є_{17}H_{19}NΘ_3} + KHΘ = \underset{\text{Piperidin.}}{Є_5H_{11}N} + \underset{\text{Piperinsaures Kalium.}}{Є_{12}H_9KΘ_4}.$$

Piperidin, $\left.\begin{matrix}Є_5H_{10}'' \\ H\end{matrix}\right\}N$ (Wertheim, Anderson, Cahours, v. Babo und Keller; l. c. Nach Wertheim's Analysen ist das Piperidin $Є_6H_{13}N$; Gerhardt, Traité 4, 98). — Das Gemenge von 1 Th. Piperin und $2\frac{1}{2}$ bis 3 Th. Natronkalk wird der trocknen Destillation unterworfen und aus dem mit Kalihydrat entwässerten Destillat das bei 106° Siedende abgeschieden. — 1 Th. Piperin wird mit 3 Th. Kalihydrat und 16 bis 20 Th. absolutem Weingeist 12 Stunden — bis eine Probe nicht mehr von Wasser gefällt wird — gekocht, das sich in Krystallblättchen abscheidende piperinsaure Kalium von der Mutterlauge getrennt und diese destillirt, wobei das Piperidin übergeht.

Das Piperidin ist eine klare, farblose, nach Pfeffer und Ammoniak riechende und ätzend schmeckende Flüssigkeit, die bei 106° siedet und sich in Wasser und Weingeist in allen Verhältnissen löst. Es reagirt stark alkalisch, bildet mit den Säuren gut krystallisirende Salze, wird durch Chlorkalk nicht violett gefärbt, giebt mit Chlor und Brom ölige, nicht mehr basische Producte und mit salpetriger Säure eine schwere, gewürzhaft riechende Flüssigkeit.

Salzsaures Piperidin, $C_5H_{11}N,HCl$. Lange, farblose Säulen, die in gelinder Wärme verdampfen und sich leicht in Wasser und Weingeist lösen. Mit Platinchlorid bildet es orangefarbene Nadeln, $C_5H_{11}N,HCl,PtCl_2$, welche sich leicht in Wasser, weniger in Weingeist lösen. — Salpetersaures Piperidin, $C_5H_{11}N,NHO_3$, besteht aus kleinen, leicht löslichen Nadeln. — Schwefelsaures Piperidin, $2C_5H_{11}N,SH_2O_4$, schiesst in zerfliesslichen Krystallen an. — Oxalsaures Piperidin, $2C_5H_{11}N,C_2H_2O_4$, krystallisirt in feinen Nadeln.

Beim Kochen des Piperidins mit Platinchlorür bildet sich ein gelbes, in viel kochendem Wasser lösliches Pulver, $C_{10}H_{22}N_2Pt_2Cl_2$.

Das Piperidin ist eine Imidbasis und verwandelt sich beim Erwärmen mit den Alkoholjodüren in die Jodüre der Nitrilbasen (Cahours).

Methylpiperidin, $\left.\begin{matrix}C_5H_{10}\\ CH_3\end{matrix}\right\}N$. — Das Jodür entsteht unter starker Wärmeentwickelung beim Eintropfen von Jodmethyl in Piperidin und liefert bei Destillation mit Kali das Methylpiperidin. — Farbloses, gewürzhaft riechendes Oel, das bei 118° siedet und sich in Wasser löst. — Das salzsaure Methylpiperidin, $C_6H_{13}N,HCl$, krystallisirt in Nadeln und giebt mit Platinchlorid orangefarbene Nadeln oder Tafeln, $C_6H_{13}N,HCl,PtCl_2$.

Aethylpiperidin, $\left.\begin{matrix}C_5H_{10}\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}N$ (vergl. Methylpiperidin). — Bei 128° siedendes Oel, das sich weniger in Wasser löst, als das Piperidin. — Salzsaures Aethylpiperidin, $C_7H_{15}N,HCl$, schiesst in stark glänzenden Nadeln an und bildet mit Platinchlorid eine in orangefarbenen Säulen anschiessende Verbindung, $C_7H_{15}N,HCl,PtCl_2$.

Amylpiperidin, $\left.\begin{matrix}C_5H_{10}\\ C_5H_{11}\end{matrix}\right\}N$. — Das Jodür entsteht bei mehrtägigem Erhitzen des Piperidins mit Jodamyl im Wasserbade. — Das Amylpiperidin ist ein bei 186° siedendes Oel, das sich schwieriger als die beiden vorhergehenden Verbindungen in Wasser löst. — Platinchlorid scheidet aus der warmen salzsauren Lösung Oeltropfen ab, die nach einigen Stunden krystallinisch erstarren und aus Weingeist in orangerothen Säulen, $C_{10}H_{21}N,HCl,PtCl_2$, krystallisiren.

Bimethylpiperidin. — Das Jodür, $C_5H_{10}(CH_3)_2J$, wird durch Erhitzen des Methylpiperidins mit Jodmethyl im Wasserbade gewonnen und schiesst in schönen Krystallen an, die beim Erhitzen verdampfen.

Biäthylpiperidin. — Das aus Aethylpiperidin und Jodäthyl durch Erhitzen auf 100° dargestellte, nicht krystallisirende Jodür scheidet in Berührung mit Wasser und Silberoxyd Jodsilber ab und die Lösung liefert beim Verdunsten im Vacuum zerfliessliche, bitter schmeckende Krystalle, wahrscheinlich $C_5H_{11}(C_2H_5)_2NO$. — Die salz-

saure. Verbindung bildet zerfliessliche Schuppen und giebt mit Platinchlorid kleine orangefarbene Krystalle, $C_9H_{20}NCl, PtCl_2$.

Piperidinharnstoff, $\left.\begin{matrix} CO \\ C_5H_{10} \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$. — Er entsteht aus Cyansäure und Piperidin, oder feuchtem Chlorcyan und Piperidin, oder beim Abdampfen der gemischten Lösungen von schwefelsaurem Piperidin und cyansaurem Kalium und wird dem Rückstande mit starkem Weingeist entzogen, aus dem er in langen, weissen Nadeln anschiesst.

Methylpiperidinharnstoff, $\left.\begin{matrix} CO \\ C_5H_{10} \\ (CH_3)H \end{matrix}\right\} N_2$, ist durch Einleiten von Cyansäure-Methyläther in Piperidin, wobei starke Erhitzung eintritt, und Umkrystallisiren der erstarrten Masse aus kochendem Weingeist in langen, stark glänzenden Nadeln dargestellt. Auf gleiche Weise wird der Aethylpiperidinharnstoff, $C_7H_{16}N_2O$, gewonnen.

Wird in Piperidin vorsichtig Schwefelkohlenstoff getropft, so erstarrt die Masse unter starker Wärmeentwickelung und liefert beim Umkrystallisiren aus Weingeist feine Nadeln:

$$C_{11}H_{22}N_2S_2 \left[= \left.\begin{matrix} C_5''H_{10} \\ C_5''H_{10} \\ C''S \end{matrix}\right\} N_2, H_2S ? \right].$$

Piperidin zerlegt sich mit den Säurechlorüren unter Wärmeentwickelung in salzsaures Piperidin und Verbindungen, die sich vom Piperidin durch Ersetzung 1 At. H durch ein Säureradical ableiten. Mit Benzoylchlorür entsteht $\left.\begin{matrix} C_5H_{10} \\ C_7H_5O \end{matrix}\right\} N$, in Weingeist leicht lösliche Säulen, mit Cumylchlorür $\left.\begin{matrix} C_5H_{10} \\ C_{10}H_{11}O \end{matrix}\right\} N$, schöne Tafeln (Cahours).

Piperinsäure, $C_{12}H_{10}O_4$ (v. Babo und Keller; Strecker l. c.). Das durch Kochen des Piperins mit weingeistigem Kali erhaltene piperinsaure Kalium (vergl. Piperidin) wird durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt, mit Salzsäure zerlegt und die abgeschiedene Piperinsäure aus Weingeist umkrystallisirt. — Feine, gelbliche Nadeln, im feuchten Zustande schwefelgelbe Gallerte, kaum in Wasser, wenig in Aether und kaltem Weingeist, leicht in kochendem Weingeist löslich, bei 150° schmelzend, bei 200° theilweise unverändert unter Verbreitung des Geruchs nach Cumarin sublimirend. — Die Piperinsäure reagirt kaum sauer und ist einbasisch. — Piperinsaures Ammonium, $C_{12}H_9(NH_4)O_4$. Farblose, atlasglänzende Schuppen, im feuchten Zustande an der Luft durch Ammoniakverlust gelb werdend, bei 100° bis 150° Ammoniak verlierend und bei 180° bis 200° sich zersetzend. — Piperinsaures Kalium, $C_{12}H_9KO_4$. Gelblichweisse, seideglänzende Blättchen, kaum in Aether, wenig in Weingeist und kaltem Wasser, leicht in kochendem Wasser löslich. — Piperinsaures Barium, $C_{12}H_9BaO_4$. Weisser, aus mikroskopischen Nadeln bestehender Niederschlag, in etwa 5000 Th. kochendem Wasser löslich. — Piperinsaures Silber, $C_{12}H_9AgO_4$. In Wasser und Weingeist unlösliches krystallinisches Pulver.

Piperinsäure-Aethyläther, $C_{12}H_9(C_2H_5)O_4$. — Piperinsaures Kalium wird mit absolutem Weingeist und Jodäthyl längere Zeit gekocht, letzteres dann verdunstet und der mit Wasser vermischte Rückstand mit Aether geschüttelt, welcher beim Verdunsten den Piperinsäureäther hinterlässt. — Farblose, bei 70° bis 72° schmelzende, in höherer Temperatur unter Acroleingeruch sich zersetzende Krystallschuppen.

Wird in schmelzendes Kalihydrat Piperinsäure eingetragen, so bildet sich unter Wasserstoffentwickelung und starkem Aufschäumen Protocatechusäure, Essigsäure, Oxalsäure und eine braune, humusartige Substanz; die wässrige Lösung wird in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure schwach angesäuert, concentrirt und mit Weingeist wiederholt ausgekocht, der beim Verdunsten des weingeistigen Auszugs bleibende Rückstand in Wasser gelöst, vorsichtig mit Bleizucker versetzt und der zuerst fallende gelbe Niederschlag von dem zuletzt entstehenden weissen getrennt, welcher beim Zerlegen mit Schwefelwasserstoff Protocatechusäure liefert (Strecker, Ann. 118, 280. Vergl. §. 357).

§. 594. Sinapin, $C_{16}H_{23}NO_5$. — Es findet sich als sulfocyansaures Salz im weissen Senfsamen (Sinapis alba) und wurde in demselben schon 1825 von Henry und Garot (Journ. de Pharm. 17, 1; 20, 63) entdeckt, später noch von verschiedenen Chemikern bearbeitet, jedoch erst gründlich untersucht von v. Babo und Hirschbrunn (Ann. 84, 10). — Durch Auspressen vom fetten Oel befreites Senfmehl wird zuerst mit kaltem, dann mit kochendem Weingeist (85 Proc.) ausgezogen, vom Auszug im Kochsalzbade drei Viertel des Weingeistes, oder so viel abdestillirt, dass eine Probe beim Erkalten sich in zwei gleiche Schichten trennt, die untere wässrige Schicht stehen gelassen, so lange noch sulfocyansaures Sinapin anschiesst, das man auf Leinwand sammelt, auspresst, mit Weingeist anfeuchtet, wieder auspresst und aus heissem Weingeist (90 Proc.), dann aus wenig kochendem Wasser mit Thierkohle umkrystallisirt; die Mutterlaugen liefern auf Zusatz einer weingeistigen Lösung von sulfocyansaurem Kalium noch mehr der Verbindung.

Das Sinapin ist wegen der Leichtigkeit, mit welcher es sich in Sinkalin und Sinapinsäure zersetzt:

$$C_{16}H_{23}NO_5 + H_2O = \underset{\text{Sinapinsäure.}}{C_{11}H_{12}O_5} + \underset{\text{Sinkalin.}}{C_5H_{13}NO}$$

noch nicht isolirt worden.

Wird die wässrige Lösung des sauren schwefelsauren Sinapins mit so viel Barytwasser versetzt, dass die Flüssigkeit gelb wird und dann ein dem verbrauchten gleiches Volum Barytwasser hinzugefügt, so enthält die vom schwefelsauren Barium filtrirte gelbe Flüssigkeit Sinapin in Auflösung, welches weder durch Weingeist gefällt, noch von Aether ausgezogen wird; die Lösung reagirt alkalisch, fällt aus den Lösungen vieler Metallsalze die Oxydhydrate, färbt sich beim Abdampfen braun und lässt einen nicht krystallinischen Rückstand.

Sulfocyansaures Sinapin, $C_{16}H_{23}NO_5, CNHS$. Kleine, büschelförmig vereinigte, farblose Nadeln, wenig in kaltem Wasser und Weingeist, leichter in den heissen Flüssigkeiten, kaum in Aether löslich, bei 130° schmelzend und in höherer Temperatur sich zersetzend.

Verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure entwickeln Sulfocyansäure; Alkalien lösen es mit gelber Farbe, Säuren fällen wieder sulfocyansaures Sinapin,

nach dem Kochen jedoch Sinapinsäure; die gelbe Färbung wird auch durch kohlensaure Alkalimetalle, alkalische Erden, Bleioxyd und basisch essigsaures Blei hervorgebracht; salpetersaures Silber fällt sulfocyansaures Silber, auf Zusatz von überschüssigem Silbersalz wird Silber reducirt. — Es soll zwei Modificationen des sulfocyansauren Sinapins geben, von welchen die eine, welche zuerst aus dem weingeistigen Auszug des Senfsamens krystallisirt, Eisenchlorid erst beim Erwärmen röthet, die andere, welche sich beim Verdunsten der Mutterlauge abscheidet oder daraus durch sulfocyansaures Kalium gefällt wird, diese rothe Färbung sogleich hervorbringt.

Schwefelsaures Sinapin. Saures, $C_{16}H_{23}NO_5, SH_2O_4 + 2H_2O$. Aus der heissen, weingeistigen, mit etwas Schwefelsäure vermischten Lösung des sulfocyansauren Sinapins scheidet sich dieses Salz beim Erkalten in Blättchen ab, die aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt werden; es ist leicht löslich in Wasser und kochendem Alkohol, kaum in Aether. — Das neutrale Salz entsteht aus dem vorhergehenden durch Zusatz der hinreichenden Menge Baryt und bleibt beim Verdunsten des Filtrats als leicht lösliche, farblose, krystallinische Masse. — Salpetersaures und salzsaures Sinapin entstehen bei Zersetzung des schwefelsauren Salzes mit Chlorbarium oder salpetersaurem Barium und bilden farblose, leicht lösliche Nadeln. Die Lösung des salzsauren Sinapins giebt mit Platinchlorid einen harzigen Niederschlag, der sich beim Erwärmen unter Abscheidung von Flocken bräunt.

Sinkalin, $C_5H_{13}NO$. — Sulfocyansaures Sinapin wird mit überschüssigem Barytwasser gekocht, die vom abgeschiedenen sinapinsauren Barium filtrirte Flüssigkeit mit Schwefelsäure schwach übersättigt, mit Kupfervitriol und Eisenvitriol gefällt, der Niederschlag von sulfocyansaurem Kupfer auf einem Filter gesammelt, das Filtrat mit Barytwasser gefällt, nach mehrmaliger Filtration das Barium mit Kohlensäure entfernt und im Wasserbade verdunstet; es bleibt kohlensaures Sinkalin, aus dem mit Salzsäure, Digestion mit Silberoxyd und Verdunsten des Filtrats im Wasserbade reines Sinkalin gewonnen wird. — Farblose, zerfliessliche Krystallmasse, die beim Erhitzen unter Entwickelung von Methylamingeruch verkohlt, an der Luft Kohlensäure anzieht, dessen Lösung aus den Metallsalzen die Oxydhydrate abscheidet, im Ueberschuss zugesetzt Thonerdehydrat und Chromoxydhydrat wieder auflöst und auch Schwefel löst, worauf Säuren aus der Lösung Schwefelmilch fällen und Schwefelwasserstoff entwickeln.

Salzsaures, salpetersaures und kohlensaures Sinkalin sind zerfliessliche Salze; die mit Platinchlorid vermischte salzsaure Lösung setzt beim Verdunsten orangefarbene Säulen oder Tafeln, $C_5H_{13}NO, HCl, PtCl_2$, ab.

Sinapinsäure, $C_{11}H_{12}O_5$. — Wird aus dem bei Darstellung des Sinkalins (siehe dieses) gewonnenen sinapinsauren Barium abgeschieden, oder durch Kochen des sulfocyansauren Sinapins mit Kalilauge, Fällen mit Salzsäure und Umkrystallisiren des Niederschlags aus kochendem verdünntem Weingeist dargestellt. — Die Sinapinsäure krystallisirt in kleinen Prismen, schmilzt zwischen 150° bis 200° und erstarrt wieder krystallinisch, liefert bei dem Erhitzen über den Schmelzpunkt ein farbloses Oel und lässt einen braunen, in höherer Temperatur verkohlenden Rückstand, löst sich schwer in kaltem Wasser und Alkohol, leichter in den heissen Flüssigkeiten, nicht in Aether, färbt sich mit Chlorwasser roth ohne sich zu lösen, löst sich in Salpetersäure mit rother, dann gelber Farbe, wobei Oxalsäure und eine Nitroverbindung zu entstehen scheinen.

Die Sinapinsäure ist zweibasisch. Mit den Alkalimetallen bildet sie leicht, mit den übrigen Metallen schwer lösliche Salze; die sinapinsauren Salze färben sich an der Luft rasch braun.

Sinapinsaures Kalium fällt aus der wässrigen Lösung auf Zusatz von absolutem Weingeist in irisirenden Blättchen. — Sinapinsaures Barium, $C_{11}H_{10}Ba_2O_5$, scheidet sich beim Kochen des Sinapins mit überschüssigem Barytwasser ab.

Harmalaalkaloide.

§. 595. In dem Samen der südrussischen Steppenpflanze, Peganum harmala, fand Goebel (Ann. 38, 363) ein zum Rothfärben anwendbares Alkaloid; Fritzsche (Ann. 64, 360; 88, 327; 92, 330. Journ. f. prakt. Chem. 41, 31; 42, 275; 43, 144; 44, 370; 48, 175; 60, 359 und 414) zeigte darauf, dass in demselben zwei Alkaloide vorkommen, das Harmalin, $C_{13}H_{14}N_2O$, und Harmin, $C_{13}H_{12}N_2O$, deren Gesammtmenge etwa 4 Proc. des Samens beträgt und von welchen das Harmin ungefähr ein Drittel ausmacht. — In der Zusammensetzung unterscheiden sie sich nur durch Wasserstoff und das Harmalin kann durch oxydirende Substanzen in das Harmin übergeführt werden.

Man extrahirt die gepulverten Samen mit Wasser, welches mit Essigsäure oder Schwefelsäure angesäuert ist, fällt aus dem Auszug beide Alkaloide durch Zusatz von Kochsalz, wäscht den Niederschlag mit concentrirter Kochsalzlösung, löst ihn in Wasser, entfärbt mit Thierkohle, erwärmt auf 50° bis 60° und fällt durch allmälig zugesetztes Ammoniak, welches zuerst das Harmin in Nadeln und aus der abfiltrirten Flüssigkeit darauf das Harmalin in Blättchen abscheidet.

Harmalin, $C_{13}H_{14}N_2O$. — Es wird zur Reinigung mit so viel Essigsäure übergossen, dass ein Theil ungelöst bleibt, die Lösung nach dem Verdünnen mit Wasser mit Kochsalz vermischt, der Niederschlag mit Kochsalzlösung gewaschen, in warmem Wasser gelöst; die Lösung mit Thierkohle entfärbt und endlich noch heiss mit verdünntem Kali reines Harmalin gefällt. — Aus Weingeist krystallisirt das Harmalin in farblosen Rhombenoktaedern, löst sich wenig in Wasser, Aether und kaltem Weingeist, reichlich in heissem Weingeist und etwas in den flüchtigen Oelen; es schmilzt beim Erhitzen, verbreitet weisse Dämpfe und giebt im Röhrchen ein weisses Sublimat.

Saures chromsaures Harmalin liefert bei 120° Harmin; beim Erwärmen des salpetersauren Harmalins mit Weingeist und Salzsäure entsteht salzsaures Harmin.

Die Salze des Harmalins sind gelb und meistens leicht löslich.

Salzsaures Harmalin, $C_{13}H_{14}N_2O, HCl + 2H_2O$. Lange, gelbe Nadeln, ziemlich löslich in Wasser und Alkohol; Kochsalz fällt es aus der wässrigen Lösung. — Platinchlorid bringt in der verdünnten Lösung einen gelben, krystallinischen Niederschlag hervor: $C_{13}H_{14}N_2O, HCl, PtCl_2$. — Salpetersaures Harmalin. In kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln. — Schwefelsaures Harmalin bleibt beim Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure als strahlig krystallinische Masse. — Chromsaures Harmalin. Neutrales. Essigsaures Harmalin bringt in einer Lösung des neutralen chromsauren Kaliums zuerst einen Niederschlag von Harmalin hervor und die abfiltrirte Flüssigkeit setzt nach dem Vermischen mit mehr essigsaurem Harmalin nach einiger Zeit einen gelben Niederschlag von chromsaurem Harmalin ab. — Saures. Saures chromsaures Kalium scheidet aus einer sauren Harmalinlösung ölige Tropfen ab, die sich bald in büschelförmige Krystalle umwandeln.

Nitroharmalin, $C_{13}H_{13}(NO_2)N_2O$. — 1 Th. Harmalin wird in 2 Th. Wasser vertheilt, Essigsäure bis zur Lösung zugefügt, die Lösung in

einem feinen Strahl in 24 Th. kochende Salpetersäure von 1,12 spec. Gew. gegossen, die Flüssigkeit erkältet, das Nitroharmalin mit Kali gefällt, der Niederschlag nach dem Auswaschen in verdünnter Essigsäure gelöst und aus dem Filtrat durch Zusatz von Kochsalz salzsaures Nitroharmalin abgeschieden; dieses wird wieder in Wasser gelöst und mit Kali zersetzt.

Das Nitroharmalin krystallisirt aus Alkohol in orangefarbenen Prismen oder Oktaedern, löst sich wenig in kaltem Wasser und in Aether, mehr in heissem Wasser, den flüchtigen Oelen und Alkohol, schmilzt bei 120° zu einer braunen, harzigen Masse, wird von Salpetersäure in Nitroharmin verwandelt, treibt aus Salmiaklösung beim Kochen nur langsam Ammoniak aus und bildet gelb gefärbte Salze.

Salzsaures Nitroharmalin, $C_{13}H_{13}(NO_2)N_2O, HCl + 2H_2O$. Schwach gelblich gefärbte Nadeln, die aus wässriger Lösung durch Kochsalz und Salzsäure gefällt werden. — Platinchlorid fällt aus der Lösung einen hellgelben, krystallinisch werdenden Niederschlag: $C_{13}H_{13}(NO_2)N_2O, HCl, PtCl_2$. — Salpetersaures Nitroharmalin. Gelbe, in Wasser wenig lösliche Nadeln. — Schwefelsaures Nitroharmalin. Neutrales. Ueberschüssiges Nitroharmalin mit verdünnter Schwefelsäure digerirt liefert eine Lösung, aus der sich beim freiwilligen Verdunsten Krystalle absetzen. — Saures:

$$C_{13}H_{13}(NO_2)N_2O, SH_2O_4.$$

Die Lösung des Nitroharmalins in concentrirter Schwefelsäure scheidet beim Eingiessen in Wasser das Salz als hellgelbes, in kaltem Wasser schwer lösliches Krystallpulver ab.

Aus der Lösung des Nitroharmalins in heissem Steinöl setzen sich Körner des reinen Alkaloids und Nadeln, welche eine Verbindung desselben mit Steinöl sind, ab; letztere sind an der Luft und bei 100° unveränderlich, werden aber durch Alkohol sogleich, durch Wasser beim Kochen zersetzt.

Cyanwasserstoff-Harmalin, $C_{13}H_{14}N_2O, CyH$. — Die Lösung des Harmalins in heisser, verdünnter Blausäure scheidet diese Verbindung beim Erkalten in Krystallen ab. Sie wird auch durch Cyankalium aus der Lösung eines Harmalinsalzes gefällt. — Aus heissem Alkohol krystallisirt das Cyanwasserstoff-Harmalin in kleinen Tafeln, die sich nach dem Trocknen bei 100° nicht verändern, in höherer Temperatur oder beim Trocknen der feuchten Verbindung an der Luft, oder beim Kochen mit Wasser oder Weingeist Blausäure verlieren.

Das Cyanwasserstoff-Harmalin verbindet sich mit Säuren; die Salze zersetzen sich leicht in Harmalinsalze und Blausäure.

Salzsaures Cyanwasserstoff-Harmalin, $C_{13}H_{14}N_2O, CyH, HCl$. Das in wenig Wasser oder Alkohol vertheilte Alkaloid wird mit Salzsäure bis zur Lösung vermischt, aus welcher sich allmälig ein Krystallpulver abscheidet. — Salpetersaures Cyanwasserstoff-Harmalin wird auf gleiche Weise in Krystallen erhalten.

Cyanwasserstoff-Nitroharmalin, $C_{13}H_{13}(NO_2)N_2O, CyH$. — Es setzt sich in feinen gelben Nadeln aus der Lösung des Nitroharmalins in heisser, weingeistiger Blausäure ab, die sich im feuchten Zustande an der Luft zersetzen, nach dem Trocknen unveränderlich sind und mit Wasser gekocht Blausäure entwickeln. — Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure scheidet auf Zusatz von wenig Wasser Nadeln des schwefelsauren Salzes ab, welches aber beim Waschen mit Wasser Blausäure verliert.

§. 596. Harmin, $C_{13}H_{12}N_2O$. — Die Darstellung aus Peganum harmala ist S. 1146 angegeben. — Saures chromsaures Harmalin wird in einem

Kolben auf 120° erhitzt, der Inhalt mit Weingeist ausgezogen und durch Verdunsten des Weingeistes das Harmin abgeschieden. — Salpetersaures Harmalin wird mit Salzsäure und Weingeist erwärmt; beim Erkalten krystallisirt salzsaures Harmin, das mit verdünnter Salzsäure gewaschen, in kaltem Wasser gelöst und mit Ammoniak zersetzt wird; der Niederschlag wird in Alkohol und Salzsäure gelöst, die Lösung längere Zeit mit Thierkohle fast zum Sieden erhitzt, dann filtrirt und mit so viel Ammoniak vermischt, dass das Harmin vollständig ausgefällt wird, während das Harmalin sich später abscheidet. — Farblose, stark glänzende, spröde Prismen, kaum in Wasser, wenig in Aether und schwerer als Harmalin in Weingeist löslich, in flüchtigen und fetten Oelen leicht löslich. — Die Salze sind farblos, ihre concentrirten Lösungen gelblich, ihre verdünnten bläulich gefärbt und Alkalien scheiden das Harmin anfangs in Oeltropfen ab.

Salzsaures Harmin, $C_{13}H_{12}N_2O, HCl + 2H_2O$. Nadelförmige Krystalle; aus starkem Alkohol krystallisirt das Salz ohne Krystallwasser. — Platinchlorid bringt einen flockigen, beim Erwärmen mit der Flüssigkeit krystallinischen Niederschlag hervor: $C_{13}H_{12}N_2O, HCl, PtCl_2$. — Salpetersaures Harmin. In kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln. — Schwefelsaures Harmin. Neutrales, $2C_{13}H_{12}N_2O, SH_2O_4 + 2H_2O$. Concentrisch vereinigte Nadeln. — Saures, $C_{13}H_{12}N_2O, SH_2O_4$, gleicht dem neutralen Salze.

Nitroharmin, $C_{13}H_{11}(NO_2)N_2O$. — Es wird 1 Th. Harmalin mit 2 Th. Wasser übergossen, Essigsäure bis zur Lösung zugefügt, die Lösung in einem feinen Strahl in 12 Th. kochende Salpetersäure, von 1,4 spec. Gew., gegossen, noch einige Zeit gekocht, nach dem Erkalten überschüssiges Kali hinzugefügt, der Niederschlag von Nitroharmin in kochendem Wasser vertheilt, Salzsäure bis zur Lösung zugefügt, heiss filtrirt und das Filtrat mit concentrirter Salzsäure vermischt; das nach einiger Zeit herauskrystallisirende salzsaure Nitroharmin wird in heissem Wasser gelöst, aus der Lösung mit Ammoniak Nitroharmin gefällt und dieses aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Das Nitroharmin krystallisirt in feinen, gelben Nadeln, ist wenig in kaltem, mehr in heissem Wasser und Alkohol, kaum in Aether löslich.

Salzsaures Nitroharmin, $C_{13}H_{11}(NO_2)N_2O, HCl + 2H_2O$. Feine Nadeln, wenig löslich in concentrirter Salzsäure. — Platinchlorid mit der heissen Lösung vermischt bildet eine in Nadeln krystallisirende Verbindung. — Salpetersaures Nitroharmin fällt in schwer löslichen, gelben Nadeln auf Zusatz von Salpetersäure zu Lösungen der Nitroharminsalze.

Auf Zusatz von Chlorwasser zu einer Lösung eines Nitroharminsalzes entsteht Chlornitroharmin, $C_{13}H_{10}(NO_2)ClN_2O + 2H_2O$, das aus der heissen Lösung mit Ammoniak gefällt wird und aus hellgelben, mikroskopischen Krystallen besteht; sie sind kaum in kaltem Wasser, wenig in heissem Wasser und Aether, leichter in Alkohol löslich, verlieren bei 100° das Krystallwasser und zersetzen sich theilweise. — Salzsaures Chlornitroharmin ist ein in Wasser ziemlich leicht lösliches Salz, welches aus der wässrigen Lösung durch Salzsäure oder Kochsalz gefällt wird; Platinchlorid bringt in der alkoholischen Lösung einen aus feinen Prismen bestehenden Niederschlag hervor: $C_{13}H_{10}(NO_2)ClN_2O, HCl, PtCl_2$.

Brom verhält sich gegen Nitroharmin wie Chlor und es entsteht ein dem Chlornitroharmin gleichendes Bromnitroharmin:

$$C_{13}H_{10}(NO_2)BrN_2O.$$

Beim Vermischen kochender weingeistiger Lösungen von Jod und Nitroharmin, Chlornitroharmin und Bromnitroharmin bilden sich Ver-

bindungen von der Zusammensetzung:

$$C_{13}H_{11}(NO_2)N_2O, 2J; \quad C_{13}H_{10}(NO_2)ClN_2O, 2J;$$
$$C_{13}H_{10}(NO_2)BrN_2O, 2J.$$

Das Jodnitroharmin besteht aus gelben, mikroskopischen Nadeln, welche in Wasser, Weingeist und Aether in der Kälte kaum, in der Wärme wenig löslich sind und sich bei 100° noch nicht zersetzen. — Beim Kochen mit Alkohol oder schneller mit heisser, verdünnter Schwefelsäure zerlegen sie sich unter Abscheidung von Jod; mit Salzsäure und Essigsäure scheinen Salze zu entstehen, die aber leicht Jod abscheiden; weingeistige Blausäure löst es leicht und aus der Lösung setzen sich Krystalle ab.

Eine Verbindung $C_{13}H_{10}(NO_2)BrN_2O, 2Br$ entsteht bei Behandlung des mit Eis gekühlten Bromnitroharmins mit Bromwasser; sie bildet gelbe, krystallinische Flocken und entwickelt beim Kochen mit Säuren Brom unter Bildung eines Bromnitroharminsalzes.

Aus den Harmalasamen entsteht ein rother Farbstoff, wenn sie gepulvert in einer verschlossenen Flasche mit Alkohol angefeuchtet 1 bis 2 Wochen stehen gelassen werden; er wird aus seiner Lösung in Säuren durch Alkalien als flockiger, nicht krystallinischer Niederschlag erhalten, der in Wasser nur wenig löslich ist, beim Trocknen seine schöne purpurrothe Farbe verliert und dunkler, grünschillernd wird (Fritzsche, Ann. 72, 319).

Alkaloide des Opiums.

§. 597. Das Opium ist der getrocknete Milchsaft der grünen Samenkapseln des Mohns (Papaver somniferum) und wird vorzüglich in Ostindien, Kleinasien und Aegypten bereitet.

Ueber die Cultur und Bereitung des Opiums in der Agentur Benares (Britisch-Indien) giebt Eatwell (Ann. 84, 385) eine Beschreibung: Der durch wiederholtes Umpflügen vorbereitete Boden wird in der ersten Hälfte des Novembers mit Mohn besäet, der Same nach 3 bis 4 Tagen untergepflügt, behufs der Bewässerung des Landes mit kleinen Canälen versehen und die nach 10 bis 12 Tagen 2 bis 3 Zoll hohen Pflanzen gejätet und gelichtet. Im Februar steht der Mohn in Blüthe und die Blätter werden gerade vor ihrem Abfall gesammelt, um später als Umhüllung des Opiums zu dienen. Wenige Tage nach Entfernung der Blumenblätter, etwa vom 20. Februar bis zum 25. März, geschieht das Einsammeln des Saftes, indem man mit scharfen gezahnten Eisen die Kapseln vom Boden nach der Spitze ritzt und am folgenden Morgen mit einem eisernen Löffel den ausgeflossenen Saft abschabt; mit derselben Kapsel wird die Operation nach 2 bis 3 Tagen wiederholt. Der gesammelte Saft wird in flache, irdene, schief gestellte Gefässe gebracht, wo eine dunkle Flüssigkeit „Pussewah" abfliesst und wenn sich diese nicht mehr absondert an der Luft im Schatten, unter häufigem Umarbeiten der Masse, getrocknet; ist nach 3 bis 4 Wochen die sogenannte Standard-Consistenz erreicht, d. h. giebt das Opium bei 93° getrocknet 70 Proc. festen Rückstand, sc wird es zur weiteren Bearbeitung in die Factorei gebracht, wo es einer vorläungen Prüfung unterworfen wird: Gutes, frisches Opium besitzt, in Masse gesehen, eine matte Farbe, in einer dünnen Schicht auf einer weissen Fläche ausgebreitet, ein helles Kastanienbraun, hängt an den Fingern, lässt sich auseinander ziehen, besitzt rissigen Bruch, riecht eigenthümlich nicht unangenehm (nach Obst), zergeht in kaltem Wasser leicht zu einer der Erbsensuppe gleichenden Masse und scheidet allmälig Flocken ab, während die überstehende Flüssigkeit tief braungelbe Farbe annimmt, klebt beim Zerbrechen

unter Wasser etwas an den Fingern, zertheilt sich aber bald. — In der Factorei werden aus dem Opium, welches die richtige Consistenz besitzt, Brode verfertigt, indem in einem halbkugelförmigen Gefäss aus Messing zuerst aus den Mohnblättern und halbflüssigem Opium (aus geringeren Sorten Opium und der oben erwähnten Pussewah bereitet) eine Hülle dargestellt und in diese die zu einem Brode abgewogene Menge Opium eingewickelt wird; die kugelförmigen Brode werden in einen gleich grossen irdenen Topf gebracht, drei Tage in die Sonne und endlich noch 3 bis 4 Monate an einen luftigen Ort gestellt, bis sie an die Hülle keine Feuchtigkeit mehr abgeben und vollkommen hart geworden sind. Diese runden Opiumbrode sind nur für den chinesischen Markt bestimmt, für den inländischen Verbrauch wird es an der Sonne getrocknet, in backsteinförmige Formen gebracht und mit geöltem Papier umwickelt.

Man hat auch in Europa aus Mohn Opium zu bereiten versucht, welches hinsichtlich seiner medicinischen Wirkung (dem Gehalt an Alkaloiden) dem ausländischen nicht nachsteht.

Das Opium enthält — ausser vielen nicht untersuchten Extractivstoffen — die Alkaloide Morphin, Codein, Thebain, Papaverin, Narcotin und Narcein (vielleicht noch einige andere), ferner Meconsäure und Meconin. Die gleichzeitige Darstellung sämmtlicher Verbindungen ist ziemlich weitläufig, kann jedoch nach Anderson auf folgende Weise ausgeführt werden: Das zerschnittene Opium wird erst mit dem dreifachen, dann mit dem doppelten Gewicht kalten Wassers behandelt, der Auszug nach Zusatz von gepulvertem Marmor (ein Zehntel vom Opium) unter 100⁰ zum Syrup verdunstet, das $1^1/_2$fache Gewicht vom Opium kalten Wassers hinzugefügt, vom meconsauren Calcium (§. 257) abfiltrirt, das Filtrat auf $^1/_4$ Vol. verdunstet, noch warm mit (ein Zwanzigstel vom Opium) Chlorcalcium vermischt, das in seinem doppelten Volum Wasser gelöst ist, Salzsäure (ein Hundertel vom Opium) zugefügt und 14 Tage stehen gelassen; es hat sich nach dieser Zeit salzsaures Morphin und Codein abgeschieden, von welchen man die schwarze Mutterlauge abpresst (Methode von Robertson und Gregory [Ann. 7, 261] zur Darstellung des Morphins). — Die abgepresste Mutterlauge wird nach dem Verdünnen mit Wasser colirt, mit Ammoniak gefällt, der auf einem Tuchfilter gesammelte Niederschlag stark ausgepresst, mehrmals mit Wasser befeuchtet und wieder gepresst, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr dunkel gefärbt ist. Der Niederschlag besteht aus Narcotin mit wenig Papaverin und Thebain und vielem Harz; im Filtrat ist das Narcein, noch Papaverin und Meconin (Ann. 86, 179).

Um das zuerst gewonnene Gemenge von salzsaurem Morphin und Codein zu trennen, wird die mit Thierkohle entfärbte Lösung desselben mit Ammoniak vermischt, welches nur das Morphin fällt, die Mutterlauge verdunstet, das zuerst herauskrystallisirende salzsaure Codein in heissem Wasser gelöst und mit concentrirter Kalilauge gefällt, welche das Codein als ölige, beim Erkalten erhärtende Masse abscheidet; die von demselben getrennte Flüssigkeit liefert beim Abdampfen zuerst noch Codein, später Morphin (Ann. 77, 344).

Ein Theil des vorzugsweise aus Narcotin bestehenden Niederschlags wird mit rectificirtem Weingeist ausgekocht, das beim Erkalten sich ausscheidende Narcotin auf einem Tuch gesammelt, mit wenig kaltem Weingeist ausgewaschen, mit concentrirter Kalilauge angerührt und nach dem Auswaschen mit Wasser wiederholt aus Weingeist umkrystallisirt. In den beim Umkrystallisiren des Narcotins gewonnenen Mutterlaugen ist Papaverin; um es von noch etwas Narcotin zu befreien, wird es nach dem Pulvern mit wenig Essigsäure behandelt, die neutral reagirende Flüssigkeit abgegossen, wieder mit Essigsäure ausgezogen u. s. w., wobei sich das Papaverin löst und das Narcotin zurückbleibt (Ann. 94, 235). Die von den ersten gefärbten Narcotin-Krystallen abgelaufene weingeistige Flüssigkeit wird zum Auflösen neuer Mengen des Niederschlags benutzt, von der zuletzt übrig bleibenden Mutterlauge endlich der Weingeist abdestillirt und der aus wenig Narcotin, Harz und Thebain bestehende braune Rückstand mit heisser, verdünnter Essigsäure behandelt; aus der essigsauren Lö-

sung wird mit basisch essigsaurem Blei das Harz und Narcotin, aus dem Filtrat mit Schwefelsäure der Bleiüberschuss und nach nochmaliger Filtration mit Ammoniak das Thebain gefällt, das durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle zu reinigen ist (Ann. 86, 179).

Die Flüssigkeit, welche das Narcein, Papaverin und Meconin enthält, wird mit essigsaurem Blei gefällt, filtrirt, mit Schwefelsäure vom Blei befreit, mit Ammoniak gesättigt und in gelinder Wärme verdunstet, worauf bei einer gewissen Concentration Häutchen auf der Oberfläche erscheinen und nach einigen Tagen in der Kälte das Narcein herauskrystallisirt ist; dieses wird durch Umkrystallisiren aus Wasser und Weingeist unter Anwendung von Thierkohle vollkommen weiss erhalten (Ann. 86, 179).

Die Mutterlauge, aus welcher das Narcein krystallisirt ist, wird nach Entfernung eines Theils des Salmiaks durch Concentration in Flaschen mit $1/5$ Vol. Aether vermischt, die Flaschen werden gut verkorkt an einem 26° warmen Ort unter häufigem Schütteln stehen gelassen, worauf man die ätherische Schicht abhebt, mit frischem Aether die Operation wiederholt, den Aether von den vereinigten Auszügen abdestillirt, aus dem syrupartigen Rückstand mit Wasser eine zähe, terpentinartige Substanz fällt und diese mit Salzsäure behandelt, welche Papaverin löst und Meconin ungelöst lässt. Durch Umkrystallisiren aus Wasser und Weingeist unter Zusatz von Thierkohle werden beide gereinigt (Ann. 98, 44).

Da der Werth des Opiums durch seinen Gehalt an Morphin bedingt wird, so sind verschiedene Methoden vorgeschlagen, dieses in möglichst kurzer Zeit quantitativ zu bestimmen: Guillermond (Jahresber. 1849, 607) zerreibt 15 Gr. Opium mit 60 Gr. 71grädigen Alkohols und wiederholt mit dem ausgepressten Rückstande die Operation noch einmal mit 40 Gr. Alkohol; die Auszüge werden mit 4 Gr. Ammoniak vermischt, die nach 12 Stunden abgesetzten Morphin- und Narkotinkrystalle mit Wasser gewaschen und durch Behandeln mit Aether oder Chloroform, worin das Morphin unlöslich ist (Riegel, Jahresber. 1851, 644), oder durch Kochen mit einer verdünnten Kupfervitriollösung, wobei nur das Morphin in Lösung geht und nach Entfernung des Kupfers mit Schwefelwasserstoff durch Ammoniak gefällt wird (de Vry, Jahresber. 1850, 617), getrennt. — Rieffer (Ann. 103, 271) bestimmt das Morphin mit Ferridcyankalium, welches davon in Ferrocyankalium verwandelt wird, während die anderen Opiumbestandtheile diese Umsetzung nicht bewirken: Man zerreibt 1 Gr. Opium mit 1 Gr. Ferridcyankalium unter Zusatz von wenig Wasser sehr sorgfältig, spült das Ganze nach Zusatz von 1 Gr. festem Chlorcalcium (zur Fällung der Meconsäure) mit Wasser in einen Kolben und füllt zu 150 Cc. auf. Zu 15 Cc. des Filtrats (entsprechend 0,1 Gr. Opium) fügt man 0,1 Gr. Jodkalium, Stärkekleister und überschüssige Salzsäure und lässt aus einer Bürette eine titrirte Lösung von unterschwefligsaurem Natrium hinzufliessen, bis die Jodreaction verschwunden ist. 1 Cc. der Lösung des unterschwefligsauren Natriums entspricht 0,032933 Gr. (= $1/_{10000}$ Aeq.) Ferridcyankalium; die zur Aufhebung der Jodreaction verbrauchten Cubikcentimer des unterschwefligsauren Natriums multiplicirt mit dieser Zahl giebt die Anzahl Milligramme des unzersetzt gebliebenen Kaliumeisencyanids, und letztere von 100 abgezogen zeigt die Menge des vom Morphium zerlegten Ferridcyankaliums an; da nun 1 Aeq. dieses Salzes von 1 Aeq. Morphin reducirt wird, so entsprechen 0,032933 Gr. Ferridcyankalium 0,0292 Gr. wasserfreiem Morphin.

Der procentische Gehalt an Morphin und Narcotin in Proben der Jahrgänge 1845 bis 1849 des in der Factorei Benares bereiteten Opiums ist:

Jahrgang	1845 bis 1846,	1846 bis 1847,	1847 bis 1848,	1848 bis 1849.
Morphin ...	2,48	2,38	2,20	3,21
Narcotin ...	5,26	4,52	5,68	4,06

(Eatwell, Ann. 84, 405).

Gutes Smyrnaer Opium soll 10 bis 15 Proc. Morphin enthalten und überhaupt türkisches und ägyptisches Opium im Verhältniss zum Narcotin weit mehr Morphin enthalten, als das bengalische. Meconsäure kommt von 4 bis 8 Proc. im Opium vor, die übrigen Bestandtheile nur in sehr geringer Menge.

§. 598. Morphin, $C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O$. — Es ist das zuerst entdeckte Alkaloid. Nachdem schon 1803 Derosne, 1804 Seguin und 1805 Sertürner aus dem Opium einen eigenthümlichen krystallinischen Stoff abgeschieden hatten, der sich in Säuren löste und durch Alkalien wieder gefällt wurde, beschrieb Sertürner 1817 das Morphin genauer, bewies seine basischen Eigenschaften und erklärte es für ein wahres Alkali, das sich dem Ammoniak anschlösse. — Das Morphin ist vorzüglich untersucht von Robiquet, Pelletier (Ann. 5, 82; 16, 27), Regnault (Ann. 26, 10), Liebig (Ann. 26, 46) und vielen Anderen.

Der kalt bereitete wässrige Opiumauszug wird zur Syrupsconsistenz verdunstet, noch warm mit überschüssiger, gepulverter Soda vermischt, nach 24 Stunden der Niederschlag gesammelt, mit kaltem Wasser, darauf mit kaltem Weingeist gewaschen und mit sehr verdünnter Essigsäure behandelt; von letzterer wird jedesmal nur eine geringe Menge angewandt und erst filtrirt, wenn sie nicht mehr sauer reagirt; das mit Thierkohle entfärbte Filtrat wird mit nicht überschüssigem Ammoniak gefällt und der Niederschlag aus Weingeist umkrystallisirt (Merck, Geiger's Pharm. von Liebig 1843, S. 1188).

Opium wird mit 3 Th. warmem Wasser digerirt, ausgepresst und der Rückstand noch zwei Mal auf gleiche Weise behandelt, der Auszug concentrirt und in kochende Kalkmilch (aus $^1/_4$ Th. Kalk und 8 Th. Wasser) gegossen, welche das Morphin löst; nachdem einige Zeit gekocht ist, wird colirt, der Rückstand noch zwei Mal mit Wasser ausgezogen, die Flüssigkeit bis auf das doppelte Gewicht des augewandten Opiums eingedampft, wieder filtrirt und noch heiss mit Salmiak (ein Sechzehntel vom Opium) vermischt, der Niederschlag wird in Salzsäure gelöst, das salzsaure Morphin durch Krystallisation gereinigt, mit Ammoniak zersetzt und das gefällte Morphin aus Weingeist umkrystalliisirt (Mohr, Ann. 35, 119).

Zur Trennung des Morphins vom Narcotin kann das in Salzsäure gelöste Gemenge mit Kochsalz vermischt werden, worauf sich nach einigen Tagen das Narcotin abscheidet; oder die salzsaure Lösung durch Verdunsten concentrirt werden, worauf das salzsaure Morphin herauskrystallisirt; oder die salzsaure Lösung mit überschüssigem Kali versetzt werden, welches nur das Narcotin fällt.

Das Morphin krystallisirt in farblosen, kurzen, rhombischen Prismen, schmeckt stark bitter und wirkt giftig, löst sich kaum in kaltem, in etwa 500 Th. kochendem Wasser, in 40 Th. kaltem und 24 bis 30 Th. kochendem absolutem Alkohol, leichter in Alkohol von 0,82 spec. Gew., nicht in Aether, leicht in den wässrigen fixen Alkalien, auch in Kalkwasser, aber kaum in Ammoniak. Die Lösung in Salzsäure oder Weingeist lenkt die Polarisationsebene nach links: $[\alpha] = -88,0$. — Beim Erwärmen schmilzt das Morphin, verliert das Krystallwasser, erstarrt wieder zu einer strahlig krystallinischen Masse und verkohlt bei stärkerem Erhitzen.

Das Morphin wirkt sehr leicht reducirend: Aus Jodsäurelösung scheidet es Jod aus, welches die Flüssigkeit braun, auf Zusatz von

Stärkekleister blau färbt; aus Goldchlorid und salpetersaurem Silber fällt es die Metalle, übermangansaures Kalium färbt es grün; in Pulverform in eine concentrirte und möglichst wenig freie Säure enthaltende Lösung von schwefelsaurem Eisen(oxyd) geschüttet, bewirkt es Reduction zu Eisenoxydulsalz und färbt die Flüssigkeit zugleich blau, welche Färbung aber leicht durch Säuren, Wärme und selbst Alkohol verschwindet. Concentrirte Salpetersäure färbt es erst orangefarben, dann allmälig gelb, worauf sich bei der Destillation mit Kali ein flüchtiges Alkali entwickelt. — Diese Metamorphosen können als Reactionen zur Erkennung des Morphins benutzt werden. — Von salpetriger Säure soll es je nach der Dauer der Einwirkung in drei basische Producte: $C_{17}H_{21}NO_4 + H_2O$, $C_{17}H_{19}NO_4$, $C_{17}H_{21}NO_5$, verwandelt werden (Schützenberger, Ann. 108, 346). — Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und Bleisuperoxyd, bis Ammoniak keine Fällung mehr hervorbringt, entsteht eine braune, amorphe Substanz, Morphetin; man gewinnt sie durch Entfernung der Schwefelsäure mit kohlensaurem Blei, des Bleies mit Schwefelwasserstoff und Verdunsten des Filtrats; sie ist löslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol, reagirt sauer und fällt nicht Bleizucker. Bei länger dauernder Einwirkung des Bleisuperoxyds entsteht eine gelbe, saure, zerfliessliche Substanz (Marchand, Berz. Jahresber. 25, 508).

Wird eine Lösung des Morphins in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure eingedampft und bis zu 150° bis 160° erhitzt, die braune Masse mit Wasser gekocht und die Lösung siedendheiss filtrirt, so scheidet sich beim Erkalten ein weisser, amorpher Niederschlag ab: Sulfomorphid, $C_{34}H_{36}N_2SO_8$ (?) [$= 2\,C_{17}H_{19}NO_3, SH_2O_4 - 2\,H_2O$]. Dieser färbt sich mit der Zeit grün, namentlich beim Erwärmen, giebt mit kochendem Wasser eine smaragdgrüne Lösung, löst sich nicht in Alkohol und Aether, leicht in Säuren, ohne mit diesen bestimmte Verbindungen zu bilden, wird durch Alkalien wieder aus den sauren Lösungen gefällt und löst sich im Ueberschuss des zugesetzten Alkalis. Aus der Lösung in Salzsäure wird durch Chlorbarium nur ein Theil der Schwefelsäure gefällt, der Rest erst nach der Zersetzung mit Chlor (Arppe, Ann. 55, 96. Gerhardt und Laurent, Ann. 68, 359).

Chlor in Wasser geleitet, in welchem Morphin vertheilt ist, bildet eine orangefarbene Lösung und bei fortgesetztem Einleiten scheiden sich gelbe, zum Theil in Alkohol lösliche Flocken ab (Pelletier, Ann. 29, 56).

Eine Mischung von gleichen Theilen Jod und Morphin löst sich in kochendem Wasser und beim freiwilligen Verdunsten der braunen Flüssigkeit bleibt ein braunrother Rückstand von Jodmorphin; dasselbe entsteht auch beim Kochen einer Lösung des schwefelsauren Morphins mit Jod. — Es löst sich in der Wärme in Säuren und Alkalien, scheidet sich beim Erkalten wieder ab. Mit Weingeist und Quecksilber zusammengerieben entsteht Quecksilberjodür und bei Behandlung mit Weingeist entsteht eine kaum gefärbte Lösung, die beim Verdunsten eine gelbe, amorphe (Quecksilberjodür enthaltende) Substanz liefert; sie ist nicht in kaltem, etwas in heissem Wasser, leichter in Alkohol, sehr

leicht in Alkalien, aber nicht in Säuren löslich und liefert mit salpetersaurem Silber Jodsilber (Pelletier, Berz. Jahresber. 17, 263).

Beim Erhitzen mit Kalihydrat auf 200° entwickelt das Morphin Methylamin (Wertheim, Ann. 73, 210).

Die Salze des Morphins sind meistens krystallisirbar und löslich in Wasser und Weingeist, unlöslich in Aether.

Salzsaures Morphin, $C_{17}H_{19}NO_3, HCl + 3H_2O$. Seideglänzende Nadeln, in 1 Th. kochendem, in 16 bis 20 Th. kaltem Wasser und sehr leicht in Alkohol löslich. — Platinchlorid bringt in der Lösung einen gelben, käsigen Niederschlag — $C_{17}H_{19}NO_3, HCl, PtCl_2$ — hervor, der in kochendem Wasser schmilzt, sich theilweise in demselben löst und beim Verdunsten der Lösung krystallisirt erhalten werden kann. — Sublimat fällt aus der Lösung des salzsauren Morphins einen weissen, krystallinischen Niederschlag und aus dem Filtrat setzen sich nach einiger Zeit seideglänzende Nadeln ab; Niederschlag und Nadeln haben die Zusammensetzung $C_{17}H_{19}NO_3, HCl, 4HgCl$. — Salpetersaures Morphin krystallisirt in sternförmig vereinigten Nadeln. — Schwefelsaures Morphin, $2C_{17}H_{19}NO_3, SH_2O_4 + 5H_2O$. Seideglänzende, büschelförmig vereinigte Prismen. — Essigsaures Morphin krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten der Lösung in Nadeln, die in Wasser sehr leicht löslich sind; beim Kochen der Lösung entweicht Essigsäure. — Weinsaures Morphin. Neutrales, $2C_{17}H_{19}NO_3, C_4H_6O_6 + 3H_2O$. Warzenförmige Krystalle, deren Lösung nicht von den kaustischen und kohlensauren Alkalien gefällt wird. — Saures, $2(C_{17}H_{19}NO_3, C_4H_6O_6) + H_2O$. Das mit 1 Aeq. Weinsäure vermischte neutrale Salz liefert bei freiwilligem Verdunsten der Lösung diese Verbindung in langen, büschelförmig vereinigten Prismen.

Methylmorphin. — Das Jodür bildet sich bei halbstündigem Erhitzen des Morphins mit Jodmethyl und Alkohol auf 100° und krystallisirt aus der Lösung in heissem Wasser in farblosen Nadeln — $C_{17}H_{19}(CH_3)NO_3J + H_2O$ —; sie geben bei Zersetzung mit Silberoxyd die freie Base als braune, durchscheinende, amorphe Masse, auf welche Jodmethyl und Alkohol schon in der Kälte unter Bildung einer hellbraunen, flockigen, bei 100° unter Bildung einer dunkeln, harzigen, in den meisten Flüssigkeiten unlöslichen Substanz einwirkt (How, Ann. 88, 336).

Aethylmorphin. — Das Jodür bildet sich bei sechsstündigem Erhitzen des Morphins mit Jodäthyl und Alkohol auf 100° und krystallisirt aus heissem Wasser in feinen, weissen Nadeln:

$$2[C_{17}H_{19}(C_2H_5)NO_3J] + H_2O;$$

ist in absolutem Weingeist schwer, in gewöhnlichem leichter, in heissem Wasser leicht löslich, giebt in wässriger Lösung mit Kali oder Ammoniak keinen Niederschlag, mit Silberoxyd einen Niederschlag von Jodsilber und das braune, ätzende Filtrat hinterlässt beim Abdampfen einen dunkelgefärbten Rückstand (How l. c.).

Amyl-Morphin bildet sich nicht bei vierzehntägigem Erhitzen von Morphin mit Chloramyl und Alkohol auf 100°, sondern es findet Umsetzung in salzsaures Morphin und Amylalkohol Statt (How l. c.).

§. 599. Codein, $C_{18}H_{21}NO_3 + H_2O$. — Es wurde 1832 von Robiquet (Ann. 5, 106) in dem nach Gregory's Methode dargestellten salzsauren Morphin (vergl. S. 1150, wo auch die Darstellung des

Codeins beschrieben ist) entdeckt, von welchem es ein Dreissigstel bis ein Sechzehntel ausmacht. — Die gründlichste Untersuchung des Codeins ist von Anderson (Ann. 77, 341) ausgeführt. — Die noch gefärbten Krystalle des Codeins werden durch Auflösen in Salzsäure, Behandeln mit Thierkohle, Fällen mit Kalilauge und Lösen in wasserhaltigem (weingeistfreiem) Aether gereinigt. — Aus wasserhaltigem Aether schiesst das Codein in rhombischen, Krystallwasser enthaltenden, aus wasserfreiem Aether in oktaedrischen Krystallen ohne Krystallwasser an; letztere schmelzen bei 150°. Es löst sich in 80 Th. Wasser bei 15°, in viel weniger kochendem Wasser und schmilzt, wenn es mit weniger Wasser gekocht wird, als zur Lösung erforderlich ist; Alkohol und Aether lösen es leicht; die Lösung lenkt die Polarisationsebene nach links: $[\alpha] = -118^0{,}2$ (in alkoholischer Lösung). Von Kalilauge wird das Codein kaum, von Ammoniak so leicht, wie von Wasser gelöst.

Salpetersäure verwandelt das Codein in Nitrocodein oder in ein gelbes, in Alkohol lösliches Harz.

Bei Digestion der Lösung des Codeins in mässig concentrirter Schwefelsäure auf dem Sandbade bildet sich amorphes Codein, welches von Sodalösung gefällt wird. Aus der alkoholischen Lösung wird es durch Wasser als ein graues Pulver abgeschieden, welches sich leicht in Alkohol, nicht in Wasser und Aether löst, bei 100° zu einem braunen Harze schmilzt und mit Säuren amorphe Salze bildet. — Bei anhaltender Einwirkung der Schwefelsäure wird aus dem Codein ein tiefgrünes, dem Sulfomorphid ähnliches Pulver erhalten.

Chlor und Brom erzeugen aus dem Codein Substitutionsproducte, mit Jod vereinigt es sich zu Jodcodein, Cyan in die weingeistige Lösung geleitet bildet Cyancodein.

Mit Natronkalk auf 175° erhitzt entweichen Ammoniak, Methylamin, Trimethylamin, eine in Nadeln sublimirende Base und es bleibt eine braune, amorphe Substanz.

Das Codein reagirt alkalisch, fällt viele Metallsalzlösungen — Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Blei u. s. w. —, bildet mit den Säuren meistens krystallisirbare Salze, aus deren Lösungen durch Kali sogleich, durch Ammoniak erst nach einiger Zeit Codein gefällt wird.

Salzsaures Codein, $C_{18}H_{21}NO_3, HCl + 2H_2O$. Strahlenförmig vereinigte kurze Nadeln, in 20 Th. kaltem, in weniger heissem Wasser löslich; bei 100° entweicht ein Theil, bei 121° der Rest des Krystallwassers, zugleich aber auch Salzsäure. — Platinchlorid scheidet aus der Lösung $C_{18}H_{21}NO_3, HCl, PtCl_2 + 2H_2O$ als hellgelbes, nach einiger Zeit krystallinisch werdendes Pulver ab; aus verdünnteren Lösungen krystallisiren nach einiger Zeit gelbe Nadeln. — Sublimat bringt einen weissen Niederschlag hervor, der aus der Lösung in heissem Wasser oder Alkohol in sternförmig vereinigten Krystallen anschiesst. — Salpetersaures Codein, $C_{18}H_{21}NO_3, NHO_3$. Kleine, prismatische Krystalle. — Schwefelsaures Codein, $2C_{18}H_{21}NO_3, SH_2O_4 + 5H_2O$. Lange, strahlenförmig vereinigte Nadeln, in 39 Th. kaltem, leicht in heissem Wasser löslich. — Oxalsaures Codein, $2C_{18}H_{21}NO_3, C_2H_2O_4 + 3H_2O$. Kurze Prismen oder Blättchen, die sich in 30 Th. kaltem Wasser lösen.

Chlorcodein, $2(C_{18}H_{20}ClNO_3) + 3H_2O$. — Die wässrige Lösung des Codeins färbt sich mit Chlor braun, bald schwarz und Ammoniak fällt eine amorphe, harzige Basis. — Die auf 65° bis 70° erwärmte Lösung des Co-

deins in überschüssiger Salzsäure wird so lange mit feingepulvertem chlorsaurem Kalium versetzt, bis eine Probe mit Ammoniak einen Niederschlag giebt, darauf die ganze Flüssigkeit mit Ammoniak ausgefällt und der Niederschlag von Chlorcodein aus Weingeist umkrystallisirt. — Kleine Prismen, wenig in kochendem Wasser und in Aether, leicht in Weingeist löslich, bei 100° das Krystallwasser verlierend. Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Kälte, beim Erwärmen tritt Schwärzung ein; kochende Salpetersäure zersetzt es unter Entwickelung stechend riechender Gase.

Salzsaures Chlorcodein krystallisirt in leicht löslichen, concentrisch gruppirten Nadeln. — Platinchlorid fällt eine hellgelbe Verbindung:

$$C_{18}H_{20}ClNO_3, HCl, PtCl_2.$$

Schwefelsaures Chlorcodein, $2C_{18}H_{20}ClNO_3, SH_2O_4 + 4H_2O$, besteht aus strahlenförmig vereinigten, kurzen Prismen.

Bromcodein, $2(C_{18}H_{20}BrNO_3) + 3H_2O$. — Gesättigtes Bromwasser wird in kleinen Portionen auf gepulvertes Codein gegossen, bis alles gelöst ist, das Bromcodein aus der Lösung mit Ammoniak gefällt, mit kaltem Wasser gewaschen, in Salzsäure gelöst, wieder mit Ammoniak gefällt und aus Weingeist umkrystallisirt. — Kleine weisse Prismen, die sich kaum in kochendem Wasser und in Aether, leicht in Alkohol lösen, bei 100° das Krystallwasser verlieren, dann schmelzen und sich in etwas höherer Temperatur zersetzen. Gegen Schwefelsäure und Salpetersäure verhält es sich wie das Chlorcodein.

Salzsaures Bromcodein krystallisirt in Nadeln, aus deren Lösung Platinchlorid ein hellgelbes Pulver, $C_{18}H_{20}BrNO_3, HCl, PtCl_2$, fällt.

Tribromcodein, $C_{18}H_{18}Br_3NO_3$. — Wird nach Bildung des Bromcodeins noch fortwährend Bromwasser zur Lösung gefügt, so entsteht ein gelber, nach einiger Zeit nicht mehr verschwindender Niederschlag von bromwasserstoffsaurem Tribromcodein, der mit Wasser gewaschen, in Salzsäure gelöst, wieder mit Ammoniak gefällt und endlich in Weingeist gelöst und daraus mit Wasser gefällt wird. — Amorpher, weisser, nach dem Trocknen grauer Niederschlag, der leicht in Alkohol, nicht in Wasser und Aether löslich ist, sich beim Erhitzen auf dem Platinblech bräunt und bei eintretendem Schmelzen vollkommen zersetzt. — Das Tribromcodein löst sich wenig in kalter, mehr in heisser Salzsäure und bildet amorphe, in Wasser wenig lösliche Salze.

Die Platinverbindung, $C_{18}H_{18}Br_3NO_3, HCl, PtCl_2$, ist ein braungelbes, in Wasser und Alkohol lösliches Pulver. — Bromwasserstoffsaures Tribromcodein, $2C_{18}H_{18}Br_3NO_3, 3HBr$, ist ein gelbes, in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser mehr lösliches Pulver.

Dijodcodein, $C_{18}H_{19}J_2NO_3$. — Auf Zusatz von wässrigem Chlorjod zu einer concentrirten Lösung von salzsaurem Codein entsteht ein gelber, krystallinischer Niederschlag von Dijodcodein. — Es ist unlöslich in Wasser, löslich in siedendem Alkohol, krystallisirt aus der verdünnten weingeistigen Lösung in sternförmigen Krystallgruppen und verliert bei wiederholtem Umkrystallisiren Jod. — Die Lösung in Salzsäure scheidet beim Erhitzen eine ölige, später flockig werdende Substanz ab, wird durch Kali und Ammoniak gefällt und giebt mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag: $2(C_{18}H_{19}J_2NO_3, HCl, PtCl_2) + H_2O$ (Brown, Ann. 92, 325).

Jodcodein, $2C_{18}H_{21}NO_3, 6J$. — Aus einer Mischung der concentrirten weingeistigen Lösungen von Codein und Jod setzt sich nach einiger

Zeit diese Verbindung in Krystallen ab. — Diamantglänzende Tafeln, die im durchfallenden Lichte rubinroth, im reflectirten violett erscheinen, sich nicht in Wasser und Aether, in Weingeist mit rothbrauner Farbe lösen und bei 100° Jod verlieren. — Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure zersetzen das Jodcodein in der Wärme; kochende Kalilauge entzieht Jod und hinterlässt Codein; Schwefelwasserstoff verwandelt es in der Lösung in jodwasserstoffsaures Codein unter Abscheidung von Schwefel; salpetersaures Silber fällt aus der Lösung nur einen Theil des Jods (Anderson, Jahresber. 1850, 429).

Nitrocodein, $Є_{18}H_{20}(NΘ_2)NΘ_3$. — Salpetersäure von 1,060 spec. Gew. wird (nicht bis zum Kochen) erwärmt, gepulvertes Codein eingetragen und so lange erwärmt, bis der vom Ammoniak in einer von Zeit zu Zeit herausgenommenen Probe der Flüssigkeit hervorgebrachte Niederschlag nicht mehr stärker wird; die Operation, bei welcher keine rothen Dämpfe auftreten, ist nach einigen Minuten vollendet. Das Nitrocodein wird mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag in die salzsaure Verbindung verwandelt und durch Kochen mit Thierkohle gereinigt, diese wieder mit Ammoniak zersetzt und das Nitrocodein endlich aus Weingeist umkrystallisirt. — Kleine, seideglänzende Nadeln, die leicht in Alkohol, wenig in Aether und kochendem Wasser löslich sind, bei vorsichtigem Erhitzen schmelzen und wieder krystallinisch erstarren, in höherer Temperatur sich mit Heftigkeit zersetzen. — Die weingeistige Lösung liefert beim Erwärmen mit Schwefelammonium unter Abscheidung von Schwefel eine gelbe Base. Ammoniak und Kali fällen das Nitrocodein aus seinen Salzlösungen als Krystallpulver.

Salzsaures Nitrocodein ist eine harzige, nicht krystallisirende Masse. — Platinchlorid fällt aus der Lösung ein gelbes Pulver:

$$Є_{18}H_{20}(NΘ_2)NΘ_3, HCl, PtCl_2 + 2H_2Θ.$$

— Schwefelsaures Nitrocodein, $2Є_{18}H_{20}(NΘ_2)NΘ_3, SH_2Θ_4$, besteht aus concentrisch vereinigten kurzen Nadeln.

Cyancodein, $Є_{18}H_{21}NΘ_3, 2Cy$. — Die concentrirte weingeistige Codeinlösung färbt sich beim Einleiten von Cyangas erst gelb, dann braun und setzt allmälig Krystalle von Cyancodein ab, die aus einer Mischung von Weingeist und Aether umkrystallisirt werden. — Glänzende, dünne, sechsseitige Blättchen, die sich kaum in Wasser, leichter in Weingeist und Aether lösen und beim Verdunsten der Lösung in verdünntem Weingeist unter Bildung von Codein zersetzen.

Mit Salzsäure wird ein krystallinisches Salz erhalten, das sich jedoch rasch zersetzt.

Aethylcodein. — Bei zweistündigem Erhitzen des Codeins mit Jodäthyl und Alkohol auf 100° entsteht das Jodür $Є_{18}H_{21}(Є_2H_5)NΘ_3J$, eine in feinen Nadeln krystallisirende Verbindung, deren Lösung mit Kali und Ammoniak keinen Niederschlag giebt, mit Silberoxyd Jodsilber abscheidet und beim Verdunsten des alkalisch reagirenden Filtrats einen durchscheinenden, braun gefärbten Rückstand hinterlässt; auf diesen wirkt Jodäthyl wieder ein (How, Ann. 88, 339).

§. 600. Thebain (Paramorphin), $Є_{19}H_{21}NΘ_3$. — Es wurde von Pelletier (Ann. 16, 36) entdeckt und noch von Couerbe (Ann, 17, 171), Kane (Ann. 19, 7) und Anderson (Ann. 86, 179) untersucht. — Darstellung siehe S. 1151.

Das Thebain krystallisirt in silberglänzenden Blättchen, ist nicht in Wasser und Alkalien, leicht in Alkohol und Aether löslich, schmilzt bei 125⁰ und zersetzt sich in höherer Temperatur; es schmeckt scharf und wirkt sehr giftig.

Concentrirte Schwefelsäure färbt es roth; Schwefelsäure von 1,3 spec. Gew. verwandelt es in der Wärme in eine harzige, aus heissem Wasser in mikroskopischen Nadeln anschiessende Substanz, wahrscheinlich ein Zersetzungsproduct. — Concentrirte Salpetersäure wirkt schon in der Kälte ein und die gelbe Lösung entwickelt auf Zusatz eines Alkalis eine flüchtige Base. Chlor und Brom bilden harzige Producte.

Die Salze krystallisiren nicht aus wässriger Lösung.

Salzsaures Thebain, $C_{19}H_{21}NO_3, HCl + H_2O$. Thebain wird mit wenig Weingeist angerührt und eine weingeistige Lösung von Salzsäure bis zur vollständigen Lösung hinzugefügt. Nach einiger Zeit scheiden sich in Wasser leicht, in absolutem Alkohol wenig, in Aether nicht lösliche Krystalle ab. Die salzsaure Lösung färbt sich beim Abdampfen und lässt eine in Wasser nicht mehr vollständig lösliche Harzmasse. — Platinchlorid fällt aus dem salzsauren Thebain $C_{19}H_{21}NO_3, HCl, PtCl_2 + H_2O$. — Sublimat fällt eine weisse, krystallinische Verbindung. — Schwefelsaures Thebain wird aus der ätherischen Lösung des Alkaloids theils krystallinisch, theils harzig gefällt.

§. 601. Papaverin, $C_{20}H_{21}NO_4$. — Es wurde 1848 von Merck (Ann. 66, 125; 73, 50) entdeckt und später von Anderson (Ann. 94, 235) untersucht. — Der mit Natron im wässrigen Opiumauszug bewirkte Niederschlag wird mit Weingeist behandelt, der Auszug verdunstet, der dunkle Rückstand mit verdünnter Säure ausgezogen, das Filtrat mit Ammoniak gefällt und der harzige Niederschlag im Wasserbade getrocknet; dieses Harz wird mit dem gleichen Gewicht Weingeist zu einer syrupartigen Masse angerührt, die bei mehrtägigem Stehen bei 31⁰ zu einer krystallinischen Masse erstarrt und stark ausgepresst und durch Umkrystallisiren aus Weingeist unter Zusatz von Thierkohle gereinigt wird; um noch beigemengtes Narcotin zu entfernen, lässt man die salzsaure Lösung krystallisiren, wo zuerst das schwer lösliche salzsaure Papaverin anschiesst (Merck. Darstellung nach Anderson vergl. S. 1150). — Weisse, verworrene, zusammengehäufte, spiessige Krystalle, die in Weingeist und Aether in der Kälte schwer, in der Wärme leichter, in Wasser nicht löslich sind und nicht giftig wirken. Concentrirte Schwefelsäure färbt das Papaverin tief blau.

Beim Kochen des Papaverins mit verdünnter Schwefelsäure und Braunstein oder Bleisuperoxyd scheiden sich braune, krystallinische Flocken ab, die sich in Wasser und in kochendem Weingeist lösen, und aus der wässrigen Lösung durch Schwefelsäure wieder gefällt werden.

Concentrirte Salpetersäure verwandelt das Papaverin in Nitropapaverin.

Chlor bringt in der salzsauren Lösung des Papaverins einen grauen Niederschlag hervor, der sich aus der Lösung in kochendem Alkohol harzig abscheidet und bei Behandlung mit Ammoniak ein pulverförmiges, basisches Chlorsubstitutionsproduct hinterlässt. Bromwasser verwandelt das Papaverin in Brompapaverin. Jod vereinigt sich mit ihm in mehreren Verhältnissen. Beim Erhitzen mit Natronkalk scheint Aethylamin und Trimethylamin aufzutreten.

Das Papaverin reagirt kaum alkalisch.

Salzsaures Papaverin, $C_{20}H_{21}NO_4,HCl$. Concentrirte Salzsäure fällt diese Verbindung aus der Lösung des Papaverins in verdünnter Salzsäure als Oel, das sich allmälig in grosse, rhombische Krystalle umsetzt. — Platinchlorid bringt in der Lösung einen gelben, pulverigen Niederschlag hervor: $C_{20}H_{21}NO_4,HCl,PtCl_2$. — Salpetersaures Papaverin, $C_{20}H_{21}NO_4,NHO_3$. Die heisse Lösung des salzsauren Papaverins wird mit salpetersaurem Silber gefällt und filtrirt, beim Erkalten krystallisirt das salpetersaure Salz heraus.

Brompapaverin, $C_{20}H_{20}BrNO_4$. — Bromwasser wird in die Lösung des salzsauren Papaverins getropft und der Niederschlag — bromwasserstoffsaures Brompapaverin — mit Ammoniak zersetzt. — Es krystallisirt aus heissem Alkohol in kleinen Nadeln, die nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich sind. — Salzsaures Brompapaverin ist schwer löslich. — Bromwasserstoffsaures Brompapaverin:

$$C_{20}H_{20}BrNO_4,HBr.$$

Weisser Niederschlag, der sich aus der Lösung in kochendem Alkohol als krystallinisches, in Wasser unlösliches Pulver abscheidet.

Jodpapaverin. — Jodtinctur zu einer weingeistigen Papaverinlösung gefügt scheidet nach einiger Zeit Krystalle ab, die nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist kleine, im durchfallenden Lichte dunkelroth, im reflectirten purpurroth erscheinende Prismen sind, sich nicht in Wasser lösen, von Säuren nicht verändert werden, aber mit Alkalien Papaverin abscheiden; ihre Zusammensetzung ist $2(C_{20}H_{21}NO_4),6J$. — Beim Verdampfen der von dieser Verbindung abfiltrirten Mutterlauge setzen sich andere Krystalle ab, die ebenfalls aus Weingeist umkrystallisirt werden; sie sind dann dünne Nadeln, im durchfallenden Lichte orangefarben, im reflectirten röthlich, bleiben bei 100^0 unverändert; entwickeln in höherer Temperatur Jod und werden von Ammoniak rasch zersetzt; ihre Zusammensetzung ist $2(C_{10}H_{21}NO_4),10J$.

Nitropapaverin, $2[C_{20}H_{20}(NO_2)NO_4] + H_2O$. — Beim Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure giebt das Papaverin unter Entwickelung rother Dämpfe eine dunkelrothe Lösung, aus der sich orangefarbene Krystalle von salpetersaurem Nitropapaverin absetzen; sie werden in heisser wässriger Lösung mit Ammoniak zersetzt und der Niederschlag aus Weingeist umkrystallisirt. — Blass röthlichgelbe Nadeln, unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist und Aether, beim Erhitzen schmelzend und in höherer Temperatur lebhaft verbrennend. Concentrirte Schwefelsäure färbt sie nicht blau. Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge entwickeln sich Spuren einer flüchtigen Basis.

Das Nitropapaverin reagirt alkalisch und bildet röthlichgelbe, in Wasser schwer lösliche Salze.

Salzsaures Nitropapaverin. In Salzsäure und Weingeist leicht lösliche Nadeln. — Platinchlorid bringt in der Lösung einen blassgelben Niederschlag hervor: $C_{20}H_{20}(NO_2)NO_4,HCl,PtCl_2$. — Salpetersaures Nitropapaverin, $C_{20}H_{20}(NO_2)NO_4,NHO_3$. Vierseitige Tafeln, in Alkohol, Aether und angesäuertem Wasser löslich, beim Erhitzen schmelzend und lebhaft verbrennend.

Papaverin löst sich rasch in einer Mischung von Jodäthyl und absolutem Weingeist unter Bildung von jodwasserstoffsaurem Papaverin; Aethyl-Papaverin wird nicht gebildet (How, Ann. 92, 336).

§. 602. Narcotin, $C_{23}H_{25}NO_7$. — Obgleich es schon Derosne (1803) für ein eigenthümliches Princip erklärte, wurde es doch erst dreissig Jahre später genauer untersucht (Robiquet, Ann. 2, 267; 5, 82. Brandes, Ann. 2, 274. Pelletier, Ann. 5, 169). Die ausführlichsten Untersuchungen desselben wurden ausgeführt von Wöhler (Ann. 50, 1), Blyth (Ann. 50, 29) und Anderson (Ann. 86, 187).

Das mit kaltem Wasser erschöpfte Opium enthält noch die grösste Menge des Narcotins; es wird mit verdünnter Salzsäure behandelt, der Auszug mit kohlensaurem Natrium gefällt, der Niederschlag ausgewaschen und mehreremal aus Weingeist umkrystallisirt. — Ueber Darstellung des Narcotins aus den vom salzsauren Morphin und Codein erhaltenen Mutterlaugen nach Anderson vergleiche S. 1150.

Das Narcotin krystallisirt in farblosen, glänzenden Prismen oder zu Büscheln vereinigten Nadeln, löst sich nicht in kaltem, in etwa 7000 Th. kochendem Wasser, in 300 Th. kaltem und 128 Th. kochendem Weingeist (77 Proc.), in 60 Th. kaltem und 12 Th. kochendem absolutem Weingeist, in 33 Th. kaltem und 19 Th. kochendem Aether, auch in den flüchtigen und den fetten Oelen. — Die Lösungen in Weingeist und Aether schmecken bitter, wirken weniger giftig als Morphin, lenken die Polarisationsebene nach links ab $[\alpha] = - 130^0,5$, nach Zusatz von Säuren aber nach rechts. — Das Narcotin schmilzt bei 170°, erstarrt wieder bei 130° und zwar krystallinisch, wenn die Abkühlung langsam geschieht, bräunt sich etwas über 170°, bläht sich auf bei 220°, entwickelt Ammoniak und hinterlässt Hemipinsäure — man löst sie in Kalilauge, fällt mit Salzsäure, löst nochmals in Weingeist und fällt mit Wasser; sie ist eine braune, amorphe, in Alkohol mit röthlichgelber, in Alkalien mit gelber Farbe lösliche Masse (Wöhler, Ann. 50, 21). — Narcotin bildet mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 200° erhitzt eine rothgelbe, neutrale Flüssigkeit; bei 250° tritt Trimethylamin auf.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Narcotin mit gelber Farbe, die auf Zusatz einer Spur Salpetersäure in Roth übergeht (Couerbe, Ann. 17, 174). — Beim Erhitzen mit schwach überschüssiger verdünnter Schwefelsäure entsteht eine dunkelgrüne, zuletzt dick werdende Lösung, die sich in kochendem Wasser fast vollständig löst und beim Erkalten ein dunkelgrünes, amorphes, in Weingeist lösliches Pulver von Sulfonarcotid, $C_{46}H_{48}N_2SO_{16}$, abscheidet; von Kalilauge wird es mit brauner Farbe gelöst, von Säuren wieder grün gefällt (vergl. Sulfomorphid S. 1153. Gerhardt und Laurent, Ann. 68, 360).

Mit rother, rauchender Salpetersäure nimmt das Narcotin eine carmoisinrothe Farbe an, bläht sich auf, entwickelt rothe Dämpfe und entzündet sich bald darauf (Mialhe, Ann. 21, 226).

Mit starker Salpetersäure verwandelt sich das Narcotin bei niedriger Temperatur in eine gelbe, harzige Säure, die mit Kalilösung Methylamin entwickelt (Anderson, Ann. 75, 82). Mit verdünnter Salpetersäure auf 49° erwärmt entstehen Teropiammon, Opianaldehyd, Opiansäure, Hemipinsäure und Cotarnin (Anderson, Ann. 86, 187).

Beim Kochen der salzsauren Lösung des Narcotins mit Platinchlorid (Blyth, Ann. 50, 29) oder der schwefelsauren Lösung mit Braun-

stein (Wöhler, Ann. 50, 1) entstehen Cotarnin und Opiansäure. — Hierbei findet zuerst Zersetzung in Cotarnin und Opianaldehyd Statt:

$$\underset{\text{Narcotin.}}{C_{23}H_{25}NO_7} + O = \underset{\text{Cotarnin.}}{C_{13}H_{13}NO_3} + \underset{\text{Opianaldehyd.}}{C_{10}H_{10}O_4} + H_2O;$$

welche sich bei längerer Einwirkung der Reagentien ihrerseits in Apophyllinsäure, $C_8H_7NO_4$, Opiansäure, $C_{10}H_{10}O_5$, und Hemipinsäure, $C_{10}H_{10}O_6$, verwandeln.

Beim Kochen des schwefelsauren Narcotins mit Bleisuperoxyd unter Zutropfen von Schwefelsäure bleibt nach dem Verdunsten des Filtrats eine braune, amorphe, sehr bittere, leicht in Wasser und Weingeist, wenig in Aether lösliche Substanz, Narcotéin, welche ein eigenthümliches Alkali zu sein scheint; von concentrirter Schwefelsäure wird es mit rother, von Salpetersäure mit gelber Farbe gelöst und wieder mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure behandelt verwandelt es sich in Opiansäure (E. Marchand, Berz. Jahresber. 25, 510).

Chlor verwandelt das Narcotin unter Chlorwasserstoffentwickelung in eine braunröthliche, amorphe Masse, die sich in Wasser theilweise mit grüner Farbe löst (Pelletier, Ann. 29, 57).

Das Narcotin verwandelt sich bei anhaltendem Kochen mit concentrirter Kalilauge in einen öligen, in Wasser leicht löslichen Körper, welcher das Kaliumsalz einer besonderen Säure, der Narcotinsäure, zu sein scheint; die wässrige Lösung scheidet bei anhaltendem Kochen das Narcotin fast vollständig wieder ab, ebenso beim Vermischen mit Salzsäure, oder wenn die mit Wasser vermischte weingeistige Lösung stehen gelassen wird. Die Lösung des narcotinsauren Kaliums in Weingeist lässt beim Verdunsten eine terpentinartige Masse, die auch beim Auflösen des Narcotins in weingeistigem Kali entsteht. Die Narcotinsäure scheint sich von dem Narcotin durch einen Wassergehalt zu unterscheiden, woraus sich die leichte Regeneration des Narcotins erklärt; sie hat noch nicht isolirt werden können (Wöhler, Ann. 50, 25).

Wird das Narcotin mit Kalihydrat auf 220° erhitzt, so entwickeln sich Ammoniak, Methylamin, Aethylamin und Trimethylamin; diese Producte sollen je nach der angewandten Menge Kalihydrat variiren (Wertheim, Ann. 73, 208. Journ. f. prakt. Chem. 53, 431. Hofmann, Ann. 75, 367. Nach Wertheim sollen unter dem Namen Narcotin vier verschiedene homologe Alkaloide vorkommen:

$C_{21}H_{21}NO_7$, Narcotin; $C_{23}H_{25}NO_7$, Aethyl-Narcotin;
$C_{22}H_{23}NO_7$, Methyl-Narcotin; $C_{24}H_{27}NO_7$, Trimethyl-Narcotin).

Das Narcotin reagirt nicht alkalisch, bildet sauer reagirende Salze, deren Lösungen sich beim Abdampfen unter Abscheidung von Narcotin zersetzen.

Salzsaures Narcotin. Feine, büschelförmig vereinigte Nadeln, die sich leicht in Wasser und auch in kochendem Alkohol lösen. — Platinchlorid fällt $C_{23}H_{25}NO_7, HCl, PtCl_2$; der Niederschlag wird leicht von überschüssigem Platinchlorid zersetzt. — Sublimat bringt in der weingeistigen Lösung einen weissen Niederschlag ($C_{23}H_{25}NO_7, HCl, HgCl$?) hervor. — Schwefelsaures Narcotin ist amorph.

Das Narcotin löst sich bei halbstündigem Erhitzen mit Jodäthyl im zugeschmolzenen Rohr auf 100°, beim Erkalten scheidet sich unverändertes Narcotin ab und beim Verdunsten der Lösung bleibt ein aus Narcotin und jodwasserstoffsaurem Narcotin bestehender Rückstand; Aethyl-Narcotin entsteht nicht (How, Ann. 92, 337).

§. 603. Cotarnin, $C_{13}H_{13}NO_3 + H_2O$. — Es entsteht zugleich mit Opianaldehyd bei Behandlung des Narcotins mit oxydirenden Substanzen und ist von Wöhler (Ann. 50, 19), Blyth (Ann. 50, 36) und Anderson (Ann. 86, 196) untersucht.

Narcotin wird in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure gelöst und nach Zusatz von fein zerriebenem Braunstein so lange erhitzt, als noch Gasentwickelung bemerkbar ist; die heiss filtrirte, rothgelbe Flüssigkeit setzt beim Erkalten Krystalle von Opiansäure ab, die Mutterlauge giebt mit Sublimat oder Platinchlorid Niederschläge von Verbindungen dieser Salze mit Cotarnin, die nach dem Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser mit heissem Wasser angerührt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt werden; das Filtrat endlich wird nach Zusatz von Barythydrat zur Trockne verdunstet und dem Rückstande mit Weingeist das Cotarnin entzogen. — Das mit verdünnter Salpetersäure bis zur Lösung erwärmte Narcotin scheidet beim Erkalten Teropiammon und die davon filtrirte Flüssigkeit auf Zusatz von Kali Cotarnin ab. — Farblose, sternförmig vereinigte Nadeln, wenig in kaltem Wasser, mehr in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Ammoniak, nicht in Kali löslich; sie schmelzen bei 100° unter Verlust des Krystallwassers und verkohlen in höherer Temperatur unter Verbreitung eines unangenehmen Geruchs. — Das Cotarnin liefert mit verdünnter Salpetersäure Apophyllinsäure, mit concentrirter Oxalsäure. — Die Salze sind meistens leicht löslich.

Salzsaures Cotarnin, $2(C_{13}H_{13}NO_3, HCl) + 5H_2O$, krystallisirt in seideglänzenden Nadeln. — Platinchlorid scheidet aus heisser Lösung beim Erkalten röthlichgelbe, warzige Krystalle, $C_{13}H_{13}NO_3, HCl, PtCl_2$, ab. — Sublimat mit der heissen verdünnten Lösung vermischt bildet ein beim Erkalten in kleinen, gelben Prismen krystallisirendes Salz: $C_{13}H_{13}NO_3, HCl, 2HgCl$.

Beim Erhitzen mit Jodäthyl auf 100° bildet sich nicht Aethyl-Cotarnin, sondern nur nicht krystallisirendes jodwasserstoffsaures Cotarnin (How, Ann. 92, 338).

Narcogenin. — Beim Kochen der salzsauren Lösung des Narcotins mit einem grossen Ueberschuss von Platinchlorid scheiden sich fast immer rothe Krystalle von salzsaurem Cotarnin-Platinchlorid ab, bei Anwendung eines geringen Ueberschusses von Platinchlorid erhielt Blyth (Ann. 50, 44) lange orangegelbe Nadeln: $C_{13}H_{13}NO_3, HCl, PtCl_2 + C_{23}H_{25}NO_7, HCl, PtCl_2$, welche als ein Doppelsalz der Platinverbindungen des Cotarnins und Narcotins betrachtet werden können und sich auch in der That beim Erwärmen mit Ammoniak in sich abscheidendes Narcotin und gelöst werdendes Cotarnin zerlegen. Blyth nimmt in demselben ein eigenthümliches Alkaloid an, welches er Narcogenin nennt.

§. 604. Apophyllensäure, $C_8H_7NO_4$. — Oxydationsproduct des Cotarnins (Wöhler, Ann. 50, 24. Anderson, Ann. 86, 196).

Die salpetersaure Lösung des Cotarnins wird gekocht, bis eine Probe beim Vermischen mit Weingeist und Aether Krystalle absetzt; die ganze Flüssigkeit wird darauf mit Alkohol und Aether vermischt und die nach 24 Stunden auskrystallisirte Apophyllensäure gesammelt. In der Mutterlauge ist Methylamin. — Sie krystallisirt aus heiss gesättigter wässriger Lösung in wasser-

freien Prismen, aus verdünnter Lösung in rhombischen Oktaedern mit Krystallwasser, löst sich langsam in Wasser, nicht in Weingeist und Aether, schmilzt bei 205°, erstarrt wieder krystallinisch und liefert bei der Destillation eine ölige, nach Chinolin riechende Base. — Concentrirte Schwefelsäure löst die Apophyllensäure, Salpetersäure verwandelt sie in Oxalsäure.

Apophyllensaures Barium setzt sich auf Zusatz von Alkohol aus wässriger Lösung in warzigen Krystallen ab. — Apophyllensaures Silber, $C_8H_6AgNO_4$, wird nach Digestion der Säure mit frisch gefälltem kohlensaurem Silber und beim Vermischen der Lösung mit Weingeist und Aether als Krystallpulver gefällt. — Salpetersaures Silber bringt in der Lösung der apophyllensauren Alkalimetalle einen schwer löslichen, krystallinischen Niederschlag hervor: $C_8H_6AgNO_4, NAgO_3$.

Zugleich mit Apophyllensäure erhielt Anderson einmal eine in gelben Nadeln krystallisirende, sauer reagirende, in Wasser leicht lösliche, beim Erhitzen zu einer gelben Flüssigkeit schmelzende Substanz, deren Zusammensetzung der Formel $C_{18}H_{13}NO_7$ entsprach.

§. 605. Die drei Verbindungen Meconin, $C_{10}H_{10}O_4$, Opiansäure, $C_{10}H_{10}O_5$, und Hemipinsäure, $C_{10}H_{10}O_6$, hat man betrachtet als Alkohol (Meconin), Aldehyd (Opiansäure) und Säure (Hemipinsäure) (Berthelot, Ann. 112, 363). In der That zeigt das Meconin (Bildung des Stearinsäure- und Benzoesäureäthers) die Eigenschaften eines zweisäurigen Alkohols, die Opiansäure (wegen Verhalten gegen Schwefelwasserstoff, schweflige Säure und Verwandlung in Hemipinsäure bei der Oxydation) die Eigenschaften eines Aldehyds der Hemipinsäure, aber in der Zusammensetzung finden wir nicht zwischen Meconin und Opiansäure das Verhältniss, welches zwischen einem Alkohol und seinem Aldehyd stattfinden müsste: In den Aldehyden findet man immer O an der Stelle von 2 At. H im Alkohol, der aus dem Meconin sich ableitende Aldehyd müsste daher die Zusammensetzung $C_{10}H_8O_5$ besitzen. Vielmehr scheint der Zusammensetzung nach zwischen Meconin, Opiansäure und Hemipinsäure dasselbe Verhältniss zu bestehen, wie zwischen Glyoxal, Glyoxylsäure und Oxalsäure:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}. \qquad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} \atop \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O. \qquad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O \atop \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O.$$

$$\left.\begin{matrix}H\\C_2''O_2\\H\end{matrix}\right\};\ \left.\begin{matrix}H\\C_{10}''H_8O_4\\H\end{matrix}\right\}. \qquad \left.\begin{matrix}H\\C_2''O_2\\H\end{matrix}\right\}O;\ \left.\begin{matrix}H\\C_{10}''H_8O_4\\H\end{matrix}\right\}O. \qquad \begin{matrix}H\}O\\C_2''O_2\\H\}O\end{matrix};\ \begin{matrix}H\}O\\C_{10}''H_8O_4\\H\}O\end{matrix}.$$

Glyoxal. Meconin. Glyoxylsäure. Opiansäure. Oxalsäure. Hemipinsäure.

§. 606. Meconin, Opianyl, $C_{10}H_{10}O_4$. — Es wurde von Dublanc 1826, von Couerbe 1830 (Ann. 2, 272) im Opium entdeckt und von Anderson (Ann. 86, 190; 98, 44) aus Narcotin dargestellt. — Eine Mischung von 10 Th. Wasser mit 3,5 Th. Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. wird mit 1,4 Th. Narcotin so lange auf 49° erwärmt, als sich noch Teropiammon absetzt, aus dem Filtrat mit Kali Cotarnin gefällt, dann verdunstet und die von dem herauskrystallisirten Salpeter abgegossene syrupdicke Mutterlauge mit Alkohol behandelt; von der alkoholischen Lösung wird der Weingeist abdestil-

lirt, aus dem Rückstande mit Salzsäure Meconin zugleich mit Opiansäure und Hemipinsäure gefällt und der Niederschlag in heissem Wasser gelöst, aus welchem zuerst das Meconin krystallisirt. — Darstellung aus dem Opium vergleiche dieses.

Das Meconin krystallisirt in glänzenden, weissen Nadeln, die bitter schmecken, unter Wasser bei 77°, für sich bei 110° schmelzen und bei 104°,5 wieder erstarren und bei vorsichtigem stärkerem Erhitzen in schönen Krystallen sublimiren; es löst sich in Weingeist, Aether, Essigsäure, den flüchtigen Oelen, in 22 Th. kochendem und 700 Th. Wasser von 15°,5. Meconin mit Krystallwasser, $2\,C_{10}H_{10}O_4 + H_2O$, schmilzt bei 96°,1 und wurde einmal zufällig erhalten.

Concentrirte Schwefelsäure bildet mit Meconin in der Kälte eine farblose Lösung, die beim Erwärmen Purpurfarbe annimmt und aus der Wasser einen dunkelbraunen Niederschlag abscheidet. — Schwefelsäure und Bleisuperoxyd entwickeln Kohlensäure und in Lösung bleibt eine amorphe Substanz. — Chlor, Brom und Chlorjod bilden Substitutionsproducte, mit Salpetersäure entsteht ein Salpetersäureäther.

Salpetersäure-Meconin (Nitromeconin), $C_{10}H_9NO_6$ $\left(\left.\begin{matrix}C_{10}H_9O_2\\(NO_2)H\end{matrix}\right\}O_2?\right)$ (Anderson l. c.). — Meconin wird in kalter, concentrirter Salpetersäure gelöst, mit Wasser aus der Lösung Salpetersäure-Meconin gefällt und dieses aus Weingeist umkrystallisirt. — Weisse Nadeln oder Prismen, kaum in kaltem, mehr in heissem Wasser, noch mehr in heissem Alkohol und auch in Aether löslich, bei 160° schmelzend, beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrend, beim vorsichtigen Erhitzen auf dem Platinblech sich unzersetzt verflüchtigend, beim raschen Erhitzen explodirend.

Auch mit Stearinsäure und Benzoesäure geht das Meconin Verbindungen ein und schliesst sich in diesem Punkte den Alkoholen an (Berthelot, Ann. 112, 363).

Stearinsäure-Meconin, $C_{46}H_{78}O_6$ $\left(\left.\begin{matrix}C_{10}H_8O_2\\(C_{18}H_{35}O)_2\end{matrix}\right\}O_2\right)$. — Meconin wird einige Stunden auf 200° erhitzt, das unverbundene Meconin durch Auskochen mit Wasser, die freie Stearinsäure mit gelöschtem Kalk und Aether entfernt. — Feste, weisse, leicht schmelzbare Verbindung.

Benzoesäure-Meconin, durch Erhitzen des Meconins mit Benzoesäure auf 200° gewonnen, bildet ein Oel, das sich in Aether und Weingeist löst und dessen weingeistige Lösung nach dem Vermischen mit Salzsäure den Geruch nach Benzoeäther entwickelt.

Chlormeconin, $C_{10}H_9ClO_4$ (Anderson l. c.). — Chlor wird über geschmolzenes Meconin oder in die wässrige Meconinlösung geleitet. — Farblose Nadeln, kaum in kaltem, mehr in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich, bei 175° schmelzend und in höherer Temperatur unzersetzt sublimirend.

Brommeconin, $C_{10}H_9BrO_4$ (Anderson). — Es gleicht der vorigen Verbindung und schmilzt bei 167°.

Jodmeconin, $C_{10}H_9JO_4$ (Anderson). — Jod wirkt nicht auf Meconin ein; eine wässrige Lösung des letzteren mit Chlorjod vermischt und

einige Tage an einem warmen Orte stehen gelassen, setzt Krystalle des Jodmeconins ab. — Farblose Nadeln, welche bei 112° schmelzen und sich gegen Lösungsmittel wie das Chlormeconin verhalten.

§. 607. Opiansäure, $C_{10}H_{10}O_5$. — Sie wurde 1842 von Liebig und Wöhler (Ann. 44, 126) aus dem Narcotin durch Kochen mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure, später von Blyth (Ann. 50, 36) beim Kochen des salzsauren Narcotins mit überschüssiger Platinchloridlösung, von Anderson (Ann. 86, 187) bei Oxydation des Narcotins mit verdünnter Salpetersäure und des Teropiammons mit Kali erhalten. — Man verfährt wie oben bei Darstellung des Meconins aus Narcotin angegeben ist und gewinnt die Opiansäure beim Verdunsten der vom Meconin abfiltrirten Mutterlauge (Anderson). — In überschüssiger verdünnter Schwefelsäure gelöstes Narcotin wird mit fein zerriebenem Braunstein so lange gekocht, als sich noch Kohlensäure entwickelt, und filtrirt; die beim Erkalten des Filtrats anschiessende Opiansäure wird mit kaltem Wasser gewaschen, mit einer Lösung von unterchlorigsaurem Natrium gekocht, daraus wieder mit Salzsäure gefällt und endlich aus heissem Wasser umkrystallisirt (Wöhler, Ann. 50, 1). — Kleine, feine, concentrisch vereinigte Prismen, die schwach bitter schmecken und schwach sauer reagiren, wenig in kaltem, viel mehr in kochendem Wasser und auch in Weingeist und Aether löslich sind; sie schmelzen bei 140° und sind nicht unzersetzt flüchtig. — Die Opiansäure verwandelt sich beim Kochen mit Bleisuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure oder mit Platinchlord in Hemipinsäure, wird von Chlor in ein geschmolzenes Harz verwandelt, liefert mit concentrirter Schwefelsäure einen Farbstoff, der sich vollkommen wie Alizarin

$$(\underset{\text{Alizarin.}}{C_{10}H_6O_3} = \underset{\text{Opiansäure.}}{C_{10}H_{10}O_5} - 2\,H_2O)$$

verhält, bildet mit Schwefelwasserstoff Sulfopiansäure und mit schwefliger Säure opianschweflige Säure.

Die Salze der Opiansäure sind in Wasser auflöslich.

Das opiansaure Ammonium krystallisirt aus Weingeist in grossen Tafeln. — Opiansaures Blei bildet durchsichtige Krystalle, $C_{10}H_9PbO_5 + H_2O$, oder feine, bündelförmig vereinigte Säulen, $C_{10}H_9PbO_5$. — Opiansaures Silber, $C_{10}H_9AgO_5 + x\,aq$. Durchscheinende, kurze Säulen, mit einem Stich in's Gelbe.

Opiansäure-Aethyläther, $C_{10}H_9(C_2H_5)O_5$. — Er wurde von Wöhler durch Sättigung einer warmen, weingeistigen Lösung der Opiansäure mit schwefliger Säure, von Anderson einmal beim Vermischen einer weingeistigen Lösung des Kaliumsalzes mit Salzsäure gewonnen. — Farblose Nadeln, die leicht in Alkohol und Aether, nicht in Wasser löslich sind, für sich und unter Wasser bei 92°,2 schmelzen, zwischen zwei Schalen erhitzt unverändert sublimiren, bei raschem Erhitzen sich in sehr hoher Temperatur zersetzen.

Opianschweflige Säure, $C_{10}H_{10}SO_7$ $\left(\left.\begin{matrix} SO \\ (C_{10}H_9O_4)H \end{matrix}\right\} O_2\ ?\right)$ (Wöhler, Ann. 50, 10). — Diese Verbindung bildet sich — nach derselben Gleichung, welche S. 275 für die Bildung der aldehydschwefligen Säure gegeben ist — wenn man durch die heisse, wässrige Lösung der Opiansäure schweflige Säure leitet und verdunstet. — Sie bleibt als geruchlose, fein krystalli-

nische Masse, schmeckt bitter, hinterher süsslich, wird beim Uebergiessen mit Wasser milchweiss, löst sich zum Theil unzersetzt und zerfällt zum Theil in Opiansäure und schweflige Säure.

Die Salze werden nicht von Salpetersäure und nur unvollkommen von Chlor zersetzt.

Das Bariumsalz krystallisirt in farblosen, glänzenden Tafeln, die bei 140⁰ das Krystallwasser verlieren und milchweiss werden. — Das Bleisalz, $C_{10}H_9PbSO_7 + 2H_2O$, bildet luftbeständige, farblose Säulen, wird bei 100⁰ milchweiss, verliert bei 130⁰ einen Theil des Krystallwassers und bei 170⁰ den Rest unter Zersetzung.

Sulfopiansäure, $C_{10}H_{10}SO_4$ (Wöhler, Ann. 50, 12). — Durch die auf 70⁰ erwärmte wässrige Lösung der Opiansäure wird anhaltend Schwefelwasserstoff geleitet. — Die Sulfopiansäure scheidet sich als gelbliches Pulver ab, aus weingeistiger Lösung in blassgelben, feinen Säulen, schmilzt bei 100⁰, zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt und giebt ein gelbes, krystallinisches Sublimat und zerlegt sich in alkalischer Lösung unter Bildung eines Schwefelalkalis. — Die ammoniakalische Lösung der Sulfopiansäure giebt mit Bleizucker und salpetersaurem Silber braungelbe Niederschläge, welche sich bald unter Bildung von Schwefelmetallen zersetzen.

Biopiammon, $C_{20}H_{19}NO_8$ $\left(\left.\begin{matrix}C_{10}H_9O_4\\C_{10}H_9O_4\\H\end{matrix}\right\}N?\right)$ (Wöhler, Ann. 50, 6). — Die Lösung der Opiansäure in Ammoniak giebt beim Verdunsten in gelinder Wärme eine amorphe, durchsichtige Masse, die beim Erhitzen auf 100⁰ vollständig in Biopiammon übergeht; etwa noch beigemengtes opiansaures Ammonium kann mit kochendem Wasser ausgezogen werden. — Es ist ein blassgelbes, unter dem Mikroskop krystallinisch erscheinendes Pulver, das beim Erhitzen schmilzt ohne zu sublimiren und in kochendem Weingeist langsam, doch in bedeutender Menge löslich ist. — Beim Erhitzen mit Wasser auf 150⁰ entstehen Opiansäure und Ammoniak; concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe und auf Zusatz von Wasser wird Opiansäure abgeschieden, beim Kochen mit wässrigem kohlensaurem Kalium löst es sich mit gelber Farbe und entwickelt Ammoniak, Säuren fällen dann ein gelbes, krystallinisches, stickstoffhaltiges Pulver (Xanthogensäure) und beim Erkalten krystallisirt Opiansäure.

Teropiammon, $C_{30}H_{29}NO_{13}$ $\left(\left.\begin{matrix}C_{10}H_9O_4\\C_{10}H_9O_4\\C_{10}H_9O_4\end{matrix}\right\}N + H_2O?\right)$ (Anderson, Ann. 86, 187). — Es entsteht bei Behandlung des Narcotins mit verdünnter Salpetersäure (vergl. Meconin). — Es krystallisirt in farblosen Nadeln, die wenig in kaltem, mehr in kochendem Weingeist und Aether löslich sind und beim Kochen mit Kali in Opiansäure und Ammoniak zerlegt werden.

§. 608. Hemipinsäure, $C_{10}H_{10}O_6 + 2H_2O$ $\left(\left.\begin{matrix}C_{10}H_8O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_2?\right)$. — Sie wurde von Wöhler (Ann. 50, 17) bei der Oxydation des Narcotins und der Opiansäure mit Braunstein und Schwefelsäure, oder

Bleisuperoxyd und Salzsäure, von Blyth (Ann. 50, 36 und 43) beim Kochen des salzsauren Narcotins mit überschüssigem Platinchlorid und von Anderson (Ann. 86, 194) bei der Oxydation des Narcotins mit Salpetersäure erhalten. — Man verfährt wie bei der Darstellung des Meconins (siehe dieses) aus Narcotin mit Salpetersäure, fällt die Flüssigkeit, aus der zuerst Meconin, dann Opiansäure herauskrystallisirt sind, mit Bleizucker und zerlegt den Niederschlag von hemipinsaurem Blei mit Schwefelwasserstoff (Anderson). Opiansäure wird mit Wasser und Bleisuperoxyd zum Kochen erhitzt und verdünnte Schwefelsäure tropfenweise hinzugefügt, bis Kohlensäureentwickelung beginnt; nach dem Abkühlen fällt man alles Blei mit Schwefelsäure und verdunstet das Filtrat zur Krystallisation (Wöhler). — Die Hemipinsäure krystallisirt in farblosen Säulen oder flachen Rhomboedern, die an der Luft verwittern, bei 100° das Krystallwasser verlieren, bei 180° schmelzen und beim Erkalten wieder krystallinisch erstarren und sich zwischen zwei Schalen wie Benzoesäure sublimiren lassen. Sie ist schwer in kaltem Wasser, mehr in Weingeist und leicht in Aether löslich. — Mit Bleisuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure scheint sie ganz in Kohlensäure und Wasser zu zerfallen. Die Hemipinsäure reagirt stark sauer und ist zweibasisch. — Hemipinsaures Kalium. Das neutrale Salz ist leicht löslich und schwierig krystallisirbar. Das saure Salz, $2(C_{10}H_9KO_6) + 5H_2O$, bildet dicke, sechsseitige Tafeln, die bei 100° das Krystallwasser verlieren. — Hemipinsaures Blei ist ein weisser Niederschlag. — Hemipinsaures Silber, $C_{10}H_8Ag_2O_5$, ist ein weisser Niederschlag.

Aethylhemipinsäure, $2(C_{12}H_{14}O_6) + 3H_2O$ $\left(\begin{matrix}C_{10}H_8O_4\\(C_2H_5)H\end{matrix}\right\}O_2\Big)$ (Anderson, Ann. 86, 195). — Sie entsteht beim Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung der Hemipinsäure in absolutem Weingeist und bildet büschelförmig vereinigte Nadeln, die sich wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser lösen, unter kochendem Wasser schmelzen, in trocknem Zustande aber erst bei 132°,2 schmelzen. — Das Bariumsalz besteht aus kleinen Nadelbüscheln, die sich leicht zu zersetzen scheinen.

§. 609. Narcein, $C_{23}H_{29}NO_9$. — Von Pelletier (Ann. 2, 274) entdeckt, von ihm (Ann. 5, 154; 16, 47) und Anderson (Ann. 86, 179) vorzüglich untersucht. — Darstellung vergleiche S. 1151. — Weisse, aus seideglänzenden, feinen Nadeln bestehende Masse, die wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser und Alkohol, nicht in Aether löslich ist; die Lösung lenkt die Polarisationsebene nach links $[\alpha] = -6°,67$. Das Narcein schmilzt bei etwa 92°, erstarrt wieder zu einer durchscheinenden, krystallinisch aussehenden Masse und färbt sich bei 110° gelb.

Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Kälte mit rother, in der Wärme mit grüner Farbe. Concentrirte Salpetersäure verwandelt es in Oxalsäure, heisse, verdünnte Säure bildet eine gelbe Lösung, aus der Alkalien ein flüchtiges Alkali entwickeln. — Von Chlor und Brom wird es zerstört. Jod vereinigt sich mit ihm zu einer blauen Verbindung, die von kochendem Wasser und Alkalien zersetzt wird.

Ammoniak und verdünnte Kalilauge lösen es leichter als Wasser, concentrirte Kalilauge scheidet es in der Wärme ölig ab.

Salzsaures Narcein, $C_{23}H_{29}NO_9, HCl$. Concentrisch vereinigte, sauer reagirende Nadeln, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösen. — Pla-

tinchlorid bringt in der Lösung einen aus kleinen Prismen bestehenden Niederschlag hervor: $C_{23}H_{29}NO_9, HCl, PtCl_2$. — Salpetersaures Narcein ist schwer löslich in kaltem Wasser und schiesst aus der heissen Lösung in concentrisch vereinigten Krystallen an. — Schwefelsaures Narcein bildet in kaltem Wasser schwer lösliche, büschelförmig vereinigte Nadeln.

§. 610. Opianin ($C_{33}H_{36}N_2O_{10}$?). — Nach Hinterberger (Ann. 82, 319) findet sich dieses Alkaloid im ägyptischen Opium. — Der wässrige Auszug des Opiums wird mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag mit Wasser und Alkohol ausgewaschen, getrocknet und aus Weingeist unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt; beim mehrmaligen Umkrystallisiren bleibt das Morphin in der Mutterlauge.

Das Opianin krystallisirt in langen, diamantglänzenden, dem Narcotin ähnlichen Nadeln, löst sich nicht in Wasser, schwierig in Weingeist und die Lösung schmeckt stark bitter und reagirt alkalisch; Salpetersäure löst es mit gelber, Schwefelsäure, der etwas Salpetersäure zugesetzt ist, mit blutrother Farbe. Das Opianin zeigt dieselbe Wirkung auf den Organismus wie Morphin.

Hinterberger giebt dem Opianin die unzulässige Formel $C_{33}H_{36}N_2O_{21}$; Gerhardt (Traité IV, 68) hält das Opianin für unreines Narcotin und wirklich kommen die Eigenschaften und Zusammensetzung des Opianins denen dieses Alkaloids sehr nahe.

Porphyroxin. — Von Merck (Ann. 21, 201) im Opium von Bengalen und Smyrna gefunden, welches fein gepulvert und mit Aether ausgezogen, dann mit etwas Sodalösung digerirt und wieder mit Aether ausgezogen wurde; dieser letzte Auszug wurde verdunstet, der Rückstand mit kalter, verdünnter Salzsäure behandelt, das Filtrat mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag, aus Thebain und Porphyroxin bestehend, nach dem Trocknen in Aether gelöst und die Lösung an der Luft verdunstet, wobei das Thebain sich in Krystallen, das Porphyroxin als Harz abschied. — Dieses krystallisirte in feinen Nadeln, löste sich in Weingeist, Aether und verdünnten Säuren leicht, wurde durch Alkalien aus der sauren Lösung wieder gefällt, reagirte weder sauer noch alkalisch, färbte sich mit concentrirter Schwefelsäure und einer Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure grün, beim Kochen der Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure oder Salpetersäure schön purpur- oder rosenroth und wurde aus diesen Lösungen durch Alkalien wieder farblos abgeschieden, löste sich aber jetzt schon in der Kälte in den Säuren mit rother Farbe.

Pseudo-Morphin, $C_{27}H_{36}N_2O_7$? (Ann. 16, 49). — Es wurde einige Mal von Pelletier aus dem Opium erhalten, als er den wässrigen Auszug mit Ammoniak fällte, den Niederschlag nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist mit Natronlauge behandelte, die Lösung mit Schwefelsäure, dann mit Ammoniak vermischte, das gefällte Morphin abfiltrirte und die Mutterlauge eindampfte. — Das Pseudo-Morphin krystallisirte in glimmerartigen Blättchen heraus, löste sich in 12,5 Th. kochendem, kaum in kaltem Wasser, in absolutem Alkohol und Aether, mehr in verdünntem Alkohol, leicht in den fixen Alkalien; von verdünnten Säuren wurde es nur wenig, von Eisenchlorid mit blauer Farbe wie das Morphin gelöst; beim Erhitzen zersetzte es sich noch vor dem vollständigen Schmelzen und auf den thierischen Organismus schien es keine giftige Wirkung auszuüben.

Metamorphin (Wittstein und Scharf, Jahresber. 1860, 368). — Das salzsaure Salz ist in den Rückständen, welche bei Behandlung des Opiums mit Kalk und Salmiak bleiben, enthalten. Es ist in 25 Th. kaltem und 2 Th. heissem Wasser, auch in Alkohol, aber nicht in Aether löslich, wird nicht durch kohlensaure oder kaustische Alkalien gefällt und enthält (bei 100° getrocknet) 12,2 Proc. Salzsäure. Die aus dem schwefelsauren Salz durch Digestion mit kohlensaurem Barium und Ausziehen mit Alkohol gewonnene Base krystallisirt in sternförmig vereinigten Prismen, schmeckt nicht bitter, löst sich in etwa 6000 Th. kaltem und 70 Th. kochendem Wasser, in 330 Th. Alkohol (90 Proc.) bei gewöhnlicher Temperatur und in 9 Th. kochendem Alkohol, nicht in Aether; Kalilauge

löst sie leicht, Ammoniak und kohlensaure Alkalien langsamer. Salpetersäure von 1,33 spec. Gew. bildet damit eine gelbe Lösung, Jodsäure färbt die wässrige Lösung allmälig gelb, Eisenchlorid bewirkt keine Veränderung, Goldchlorid erzeugt eine anfangs gelbliche Trübung, dann flockigen, bräunlichen Niederschlag, aber keine blaue Färbung.

Alkaloide der Chinarinden.

§. 611. Die Chinarinden verdanken ihre fiebervertreibenden Eigenschaften einigen Alkaloiden, von welchen die wichtigsten, Chinin und Cinchonin, 1820 von Pelletier und Caventou entdeckt wurden. Man kennt noch einige mit diesen isomerische Alkaloide, die aber (nach Pasteur, Ann. 88, 211) erst Umsetzungsproducte des Chinins und Cinchonins sind, keineswegs ursprünglich in der Pflanze vorkommen; diese Umsetzung soll schon in der Chinarinde vor sich gehen, wenn dieselbe in der Sonne getrocknet wird, und auch eintreten, wenn eine Lösung des Chinins und Cinchonins in Schwefelsäure einige Stunden dem Sonnenlichte ausgesetzt wird. Die Zusammensetzung dieser Basen ist:

Chinin und Chinidin, $C_{20}H_{24}N_2O_2$.
Cinchonin und Cinchonidin, $C_{20}H_{24}N_2O$.

Chinin und Chinidin unterscheiden sich von den beiden anderen durch eine weit grössere Löslichkeit in Aether und dadurch, dass sie mit Chlorwasser und Ammoniak eine schön grüne, die letzteren eine nicht charakteristisch gefärbte Lösung geben. Durch Erhitzen der mit etwas Schwefelsäure befeuchteten schwefelsauren Salze kann man aus den vier Alkaloiden noch zwei andere isomere harzige darstellen, das Chinicin, $C_{20}H_{24}N_2O_2$, und Cinchonicin, $C_{20}H_{24}N_2O$.

In den Fabriken wird bei der Darstellung des schwefelsauren Chinins aus den letzten Mutterlaugen ein harziges Product gewonnen, das im Handel unter dem Namen Chinoidin oder Chinidin vorkommt. Dieses kann bei der Fabrikation selbst sich gebildet haben (durch Einwirkung des Sonnenlichts nach Pasteur) und in der That ist daraus das oben angeführte Chinidin, $C_{20}H_{24}N_2O_2$, und Cinchonidin, $C_{20}H_{24}N_2O$, dargestellt; letzteres von Pasteur und von Schwabe (Jahresber. 1860, 362), der es aber β Cinchonin nennt. Das Cinchonidin des Handels enthält aber auch zuweilen andere Alkaloide, die vielleicht schon fertig gebildet in dem Chinoidin enthalten waren; so ist von Leers (Ann. 82, 147) daraus ein Alkaloid $C_{18}H_{22}N_2O$ dargestellt, welches er Chinidin nennt (unten ist es unter dem Namen Cinchonidin aufgeführt). Ein seltener nur in einigen Chinarinden angetroffenes Alkaloid ist das Aricin, $C_{23}H_{26}N_2O_4$. — Endlich sind noch einige unvollkommen untersuchte Alkaloide zu erwähnen, die vielleicht mit einem oder dem anderen der vorhergenannten identisch sind: das Huanokin (Erdmann, Ann. 100, 341) gleicht sehr dem Cinchonin; das Pseudochinin (Mengarduque, Jahresber. 1847 und 1848, 621) ist vielleicht das Cinchonidin von Leers; das Cinchonidin von Wittstein (Jahresber. 1856, 544), welches wenig in der Zusammensetzung, aber bedeutend in den Eigenschaften von dem Cinchonidin Leers' abweicht.

Nie fehlende Bestandtheile der echten Chinarinden scheinen ferner Chinasäure (§. 371) und Chinagerbsäure (§. 359) zu sein.

Zur Erkennung der echten Chinarinden ist deshalb von Stenhouse (Ann. 54, 101) eine Methode vorgeschlagen, die auf dem Vorkommen der Chinasäure beruht: Etwa 8 Gr. der zu prüfenden Rinde kocht man mit wenig Kalkmilch, concentrirt die abgegossene Flüssigkeit und destillirt sie nach Zusatz des halben Gewichts Braunstein und Schwefelsäure in einer Retorte; bei Gegenwart von Chinasäure hat das zuerst übergehende Destillat eine gelbe Farbe, besitzt den charakteristischen Geruch des Chinons und färbt sich auf Zusatz von etwas Ammoniak dunkel.

Von den verschiedenen Methoden zur Prüfung der Chinarinden auf ihren Alkaloidgehalt sollen hier nur einige erwähnt werden. — Nach Rabourdin (Ann. 76, 378) wird die gepulverte Rinde (20 bis 40 Gr.) in einem Verdrängungsapparat mit sehr verdünnter Salzsäure (zweiprocentige) erschöpft, der Auszug mit 5 bis 6 Gr. Aetzkali und 15 Gr. Chloroform geschüttelt, nach einer halben Stunde die überstehende Flüssigkeit abgegossen, das Chloroform einigemal mit Wasser gewaschen und im Wasserbade verdunstet; der Rückstand wird mit salzsäurehaltigem Wasser ausgezogen, die Lösung tropfenweise mit sehr verdünntem Ammoniak vermischt bis eine weisse Trübung entsteht, die beim Umrühren nicht mehr verschwindet, wodurch zuerst das Chinaroth gefällt wird und aus dem farblosen Filtrat mit Ammoniak dann die Basen.

Glénard und Guillermond (Jahresber. 1858, 632; 1860, 672) mengen 10 Gr. der gepulverten Rinde mit dem gleichen Gewicht Kalkhydrat, extrahiren in einem verschlossenen Gefässe mit 100 Gr. wasser- und alkoholfreiem Aether, vermischen 10 Cc. der ätherischen Lösung mit überschüssiger titrirter Schwefelsäure (in 10 Cc. 0,0302 Gr. SH_2O_4, entsprechend 0,2 Gr. Chinin) und bestimmen den noch ungesättigten Theil der Säure volumetrisch.

§. 612. Chinin, $C_{20}H_{24}N_2O_2$. — Es wurde zuerst von Pelletier und Caventou 1820 isolirt. Die procentische Zusammensetzung wurde zuerst von Liebig (Ann. 26, 47) und Regnault (Ann. 26, 11) richtig ermittelt und von ersterem die Formel $C_{10}H_{12}NO$, von letzterem die Formel $C_{41}H_{25}N_2O_2$ gewählt, welche aber zur Formel Liebig's führt, wenn das richtige Atomgewicht des Kohlenstoffs zur Berechnung genommen wird. Strecker (Ann. 91, 155) bestätigte die von Liebig und Regnault gefundene procentische Zusammensetzung, gab aber für das Molecül die verdoppelte Formel $C_{20}H_{24}N_2O_2$, wozu er namentlich durch die Zusammensetzung des Methyl- und Aethylchinins geführt wurde; die von Laurent (Ann. 62, 98) gewählte Formel $C_{19}H_{22}N_2O_2$ wurde durch diese Untersuchungen widerlegt.

Zur Darstellung der Alkaloide schlägt man im Allgemeinen immer denselben Weg ein (vergl. Röttger, Bonnet und Scharlau, Ann. 3, 12): Die gepulverte Chinarinde wird eine Stunde mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure gekocht, die Flüssigkeit durch Leinwand colirt und der Rückstand noch zweimal mit verdünnterer Säure ausgekocht; die vereinigten Auszüge vermischt man nach dem Erkalten mit kohlensaurem Natrium in geringem Ueberschuss, lässt den Niederschlag abtropfen, presst ihn ab, trocknet ihn und zieht ihn mit kochendem Alkohol aus; der Auszug setzt nach dem Erkalten oder Abdestilliren eines Theils des Weingeistes einen Theil des Cinchonins ab, während das leichter lösliche Chinin in der Mutterlauge bleibt. Die Trennung beider Alkaloide geschieht am leichtesten durch Verwandlung in die schwefelsauren Salze, von welchen das Chininsalz weit schwerer löslich in kaltem Wasser ist; die alkoholische Lösung wird mit verdünnter Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaction vermischt und der Weingeist durch Destillation entfernt, worauf beim

Erkalten das schwefelsaure Chinin herauskrystallisirt; die Mutterlauge wird nochmals mit kohlensaurem Natrium gefällt, der Niederschlag in verdünnter Schwefelsäure gelöst und beim Verdunsten zuerst wieder schwefelsaures Chinin gewonnen.

Aus der wässrigen Lösung der Salze wird das Chinin durch Alkalien als käsiger, nach dem Trocknen zerreiblicher Niederschlag gefällt; aus weingeistiger oder ätherischer Lösung setzt es sich beim freiwilligen Verdunsten als Harz ab, aus einer verdünnten, mit überschüssigem Ammoniak vermischten Lösung des schwefelsauren Salzes krystallisirt es nach einiger Zeit in feinen Nadeln mit 3 Mol. Krystallwasser und das frisch gefällte Chinin verwandelt sich an der Luft, wenn es von Zeit zu Zeit mit Wasser befeuchtet wird, in Krystalle mit 1 Mol. Krystallwasser, welche aus Weingeist umkrystallisirt werden können (van Heijningen, Jahresber. 1849, 374. Er nennt diese Modification γChinin). — Es ist sehr bitter, löst sich in etwa 350 Th. kaltem und 400 Th. kochendem Wasser, in 2 Th. kaltem Alkohol, 60 Th. Aether, 6 Th. Chloroform, den flüchtigen und fetten Oelen; die alkoholische Lösung lenkt die Polarisationsebene nach links: $[\alpha] = -126^0,7$ bei 22^0, weniger in höherer Temperatur, stärker bei Gegenwart von Säuren. — Das Chinin mit 3 Mol. $H_2\Theta$ schmilzt bei 120^0 unter Verlust des Krystallwassers zu einem farblosen Oel, erstarrt beim Erkalten harzig, sublimirt bei sehr vorsichtigem Erhitzen in geringer Menge und verkohlt bei raschem Erhitzen.

Nach Kiessling (Jahresber. 1859, 392) ist das aus dem schwefelsauren Salz mit Ammoniak gefällte und bei 100^0 getrocknete Chinin $\mathrm{C}_{20}H_{24}N_2\Theta_2 + 3H_2\Theta$ zusammengesetzt, es soll nach dem Trocknen bei 100^0 beim Erhitzen auf 200^0 nur 2 Proc. Gewichtsverlust erleiden und annähernd bei 196^0 schmelzen.

In concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure löst es sich in der Kälte ohne Färbung. Rauchende Schwefelsäure löst es ebenfalls und nach einiger Zeit bringt Ammoniak keinen Niederschlag mehr hervor; nach dem Verdünnen mit Wasser, Neutralisiren mit Baryt und Verdunsten des Filtrats bleibt ein farbloser, durchsichtiger, nicht zerfliesslicher Rückstand von sulfochininsaurem Barium ($\mathrm{C}_{40}H_{46}Ba_2N_4S\Theta_7$?), aus welchem mit Schwefelsäure die Sulfochininsäure abgeschieden wird, die fest, unkrystallisirbar, in Wasser und Alkohol löslich und sauer schmeckend ist (Schützenberger, Ann. 108, 353). — Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und Bleisuperoxyd entsteht eine rothe Substanz, die zum Theil in Wasser löslich, zum Theil unlöslich ist und aus Alkohol krystallisirt.

Die Lösung des schwefelsauren Chinins entwickelt beim Kochen mit salpetrigsaurem Kalium Stickgas und aus der erkalteten Flüssigkeit fällt Ammoniak einen körnig krystallinischen Niederschlag von Oxychinin, $\mathrm{C}_{20}H_{24}N_2\Theta_3$ (bei 150^0); es löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, die alkoholische Lösung lässt beim Verdunsten im Wasserbade einen amorphen Rückstand, der sich auf Zusatz von Wasser rasch in kleine Krystallkörner verwandelt, welche bei 100^0 im Krystallwasser schmelzen und es bei 130^0 verlieren; es

schmeckt weniger bitter als Chinin. — Eine Platinverbindung ist $C_{20}H_{24}N_2O_3,2(HCl,PtCl_2)$ zusammengesetzt (Schützenberger, Ann. 108, 351).

Beim Einleiten von Chlor in Wasser, in welchem Chinin vertheilt ist, entsteht eine rothe Lösung, die sich bei fortgesetztem Einleiten unter Abscheidung einer rothen Substanz entfärbt; diese löst sich in Alkohol und setzt sich daraus bei freiwilligem Verdunsten als körniges, wie es scheint krystallinisches Pulver ab (Pelletier, Ann. 29, 54). Wird zu einer Lösung des schwefelsauren Chinins frisch bereitetes Chlorwasser und dann etwas Ammoniak gesetzt, so entsteht eine grüne Färbung (Brandes, Ann. 29, 56). — Aus der mit Chlorkalk und Salzsäure vermischten Lösung des schwefelsauren Chinins fällt Ammoniak ein grünes Harz, Dalleochin von Köcklin (Centralbl. 1861, 224) genannt; es ist unlöslich in Wasser, Benzol, Terpentinöl und Aether, löslich in Weingeist, schmilzt beim Erhitzen, löst sich in Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure mit brauner Farbe und wird durch Alkalien wieder gefällt, wird von Zinnchlorür entfärbt, durch salpetersaures Silber und Alaun nicht verändert; die weingeistige Lösung färbt Seide grün. — Ist das Ammoniak nicht im Ueberschuss hinzugefügt, so bewirkt Chlorwasser jetzt eine violette, zuletzt rothe Färbung. Versetzt man mit wenig Wasser übergossenes schwefelsaures Chinin mit frischem Chlorwasser bis zur Lösung und mischt zur klaren, gelben Flüssigkeit gepulvertes Ferrocyankalium, so entsteht eine hellrosenrothe, bald tief dunkelroth werdende Färbung (Vogel, Ann. 73, 221; 86, 123). Diese Reactionen dienen zur Erkennung des Chinins.

Beim Auflösen von Zink in einer Lösung des Chinins in überschüssiger Schwefelsäure setzt sich ein zäher, klebriger Körper ab, der sich in Ammoniak nicht löst, sich aus alkoholischer Lösung beim Verdunsten als durchsichtiger, grünlicher, harzartiger Körper abscheidet, bei 35° erweicht, bei 100° vollständig geschmolzen ist, bitter schmeckt, sich auch in Aether löst und mit Chlor und Ammoniak die grüne Färbung wie Chinin giebt. Nach dem Trocknen bei 120° soll die Zusammensetzung $C_{20}H_{24}N_2O_2,2H_2O$, bei 150° $C_{20}H_{24}N_2O_2,H_2O$ sein und in dieser Form sollen mit Säuren Salze entstehen. — Das schwefelsaure Salz krystallisirt schwierig; mit Salzsäure und Platinchlorid entsteht eine Verbindung $C_{20}H_{24}N_2O_2,H_2O,2(HCl,PtCl_2)$, die auch in höherer Temperatur kein Wasser verliert (Schützenberger, Ann. 108, 347).

Das Chinin liefert beim Zusammenreiben mit Jod eine braune, amorphe, dem Jodcinchonin vollkommen gleichende Substanz:

$$2C_{20}H_{24}N_2O_2,J_2(?)$$

(Pelletier, Ann. 22, 127).

Ein schwefelsaures Jodchinin, Herapathit, entsteht, wenn zu einer heissen Lösung des schwefelsauren Chinins in concentrirter Essigsäure Jodtinctur getropft wird; nach einigen Stunden setzen sich grosse, dünne Platten ab, die im reflectirten Licht grün, metallisch glänzend erscheinen, im durchfallenden Licht fast farblos sind und wenn zwei Krystalle in der Richtung ihres grössten Durchmessers rechtwinklig auf einander gelegt werden, fast kein Licht durchlassen; sie verhalten sich gegen polarisirtes Licht wie der Turmalin und können häufig zu optischen Zwecken diesen mit Vortheil ersetzen. Sie lösen sich leicht in der Mutterlauge beim Erwärmen auf 80° und setzen sich beim Erkalten wieder ab; in verdünnter Schwefelsäure und

heissem Alkohol sind sie leicht, in Aether und Chloroform nicht löslich; Ammoniak zersetzt sie sogleich und färbt sie orangegelb, aus der Lösung in heissem verdünntem Alkohol oder Essigsäure fällt Stärkekleister das Jod vollständig als Jodstärke; Schwefelwasserstoff in die heisse, essigsaure Lösung geleitet verwandelt das Jod vollständig in Jodwasserstoff und Chlorwasser und schweflige Säure entfärben die Lösung sogleich; nach Entfernung des Jods mit Silberlösung fällt Ammoniak eine Base, die mit dem γ Chinin (siehe oben) viele Aehnlichkeit hat; sie ist löslich in Alkohol und Aether, krystallisirt aus diesen Lösungen nur schwierig und bildet ein in strahligen Büscheln krystallisirendes schwefelsaures Salz, das sich schon in 3 Th. kochendem Wasser löst und in essigsaurer Lösung mit Jodtinctur wieder die polarisirende Verbindung liefert. Die Zusammensetzung wurde von Herapath zuerst der Formel $C_{20}H_{24}N_2O_2, J_2, SH_2O_4 + 5H_2O$ (Jahresber. 1852, 532) entsprechend gefunden, später gab er eine ganz andere aber sicher unrichtige Formel $(C_{57}H_{33}N_2O_5, J_2 + S_2H_2O_8 + 5HO)$ (Jahresber. 1858, 368).

Das Chinin entwickelt beim Erhitzen mit sehr concentrirter Kalilauge Wasserstoff und Chinolin (§. 588) und im Rückstande scheint Ameisensäure zu sein.

Das Chinin reagirt alkalisch und bildet Salze, die in der Regel in Alkohol sehr leicht, zuweilen auch in Aether, aber in Wasser weniger löslich sind als die Cinchoninsalze.

Salzsaures Chinin. Basisches, $2(C_{20}H_{24}N_2O_2, HCl) + 3H_2O$. Lange, seideglänzende Nadeln. — Neutrales. Es bildet sich beim Auflösen des Chinins in einem grossen Ueberschuss von Salzsäure, wird aber durch Wasser wieder in das basische Salz verwandelt. — Platinchlorid fällt eine hellgelbe, flockige Verbindung, die nach einiger Zeit orangefarben und krystallinisch wird: $C_{20}H_{24}N_2O_2, 2(HCl, PtCl_2) + H_2O$. — Weingeistige Sublimatlösung erzeugt in der weingeistigen Lösung des salzsauren Chinins nach einiger Zeit einen körnigen krystallinischen Niederschlag: $C_{20}H_{24}N_2O_2, 2(HCl, HgCl)$.

Salpetersaures Chinin, $C_{20}H_{24}N_2O_2, NHO_3$. Rhombische Tafeln, die sich beim Zersetzen des schwefelsauren Salzes mit salpetersaurem Barium bilden. — Die Lösung des Chinins in Salpetersäure giebt beim Abdampfen Oeltropfen, die unter Wasser nach einiger Zeit krystallisiren. — Schwefelsaures Chinin. Basisches, $2C_{20}H_{24}N_2O_2, SH_2O_4 + 7H_2O$. Kleine, leichte Nadeln oder Blättchen, welche an der Luft verwittern und $6H_2O$, bei 120° das Krystallwasser vollständig verlieren, sich in 740 Th. kaltem, in 30 Th. kochendem Wasser, in 60 Th. kaltem, in weniger kochendem Alkohol, nicht in Aether lösen; die Lösung reagirt alkalisch und schillert nach Zusatz von Schwefelsäure blau. Bei 100° phosphorescirt das schwefelsaure Chinin, in höherer Temperatur schmilzt es. — Das γ Chinin giebt mit Schwefelsäure ein Salz: $2C_{20}H_{24}N_2O_2, SH_2O + H_2O$ (van Heijningen, Jahresber. 1849, 374). — Das schwefelsaure Chinin wird vorzugsweise in der Medicin angewandt und ist wegen seines hohen Preises zuweilen verfälscht. Beimengungen von Borsäure, Salicin, Stärke u. s. w. sind leicht zu entdecken, aber mehr Umstände macht schon die Auffindung von schwefelsaurem Cinchonin, von welchem jedoch 2 bis 3 Proc. in jedem käuflichen schwefelsauren Chinin vorkommen. Nach Liebig wird 1 Gr. des zu prüfenden schwefelsauren Chinins in einem Probirröhrchen mit 12 Gr. (mit Wasser gewaschenem) Aether und 1 oder 2 Gr. Ammoniak geschüttelt; es entstehen zwei Schichten, von welchen die untere wässrige schwefelsaures Ammonium, die obere ätherisches Chinin enthält; ist Cinchonin zugegen, so sammelt es sich als Niederschlag (weil es in Aether weniger löslich ist als das Chinin) auf der wässrigen Schicht an. — Neutrales, $C_{20}H_{24}N_2O_2, SH_2O_4 + 7H_2O$. Kleine na-

delförmige Krystalle, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösen. — Sulfocyansaures Chinin, $C_{20}H_{24}N_2\Theta_2, 2CyHS$. Schöne, citronengelbe Krystalle, welche sich beim Vermischen des schwefelsauren Chinins mit sulfocyansaurem Kalium bilden; die Lösung giebt mit Sublimat und Cyanquecksilber Niederschläge. — Oxalsaures Chinin. Basisches, $2C_{20}H_{24}N_2\Theta_2, C_2H_2\Theta_4$. Der von oxalsaurem Ammonium in einer essigsauren Chininlösung hervorgebrachte Niederschlag setzt sich aus der Lösung in kochendem Weingeist in kleinen feinen Nadeln ab. — Neutrales. In Wasser leicht lösliche Nadeln.

Weinsaures Chinin. Basisches, $2C_{20}H_{24}N_2\Theta_2, C_4H_6\Theta_6$. Weisses, schwer lösliches Krystallpulver, welches neutrales weinsaures Kalium aus der Lösung des schwefelsauren Chinins fällt. — Neutrales, $C_{20}H_{24}N_2\Theta_2, C_4H_6\Theta_6 + H_2\Theta$. Krystallisirt beim Verdunsten der Lösung des Chinins in überschüssiger Weinsäure. Rechts- und Linksweinsäure liefern Salze, die dieselbe Zusammensetzung besitzen und bei 160° das Krystallwasser verlieren, in der Krystallform aber abweichen.

Methylchinin. — Das Jodür, $C_{20}H_{24}(CH_3)N_2\Theta_2J$, setzt sich in nadelförmigen Krystallen aus der mit Jodmethyl vermischten ätherischen Lösung des Chinins ab (Strecker, Ann. 91, 163).

Aethylchinin. — Das Jodür, $C_{20}H_{24}(C_2H_5)N_2\Theta_2J$, wird mit Jodäthyl wie die entsprechende Methylverbindung dargestellt; es bildet farblose, seideglänzende, sehr bitter schmeckende Nadeln, färbt sich bei 110° ohne Gewichtsverlust gelblich und schmilzt in höherer Temperatur, löst sich leicht in heissem, wenig in kaltem Wasser, auch in Alkohol, aber nicht in Aether. Die wässrige Lösung giebt mit Kali oder Ammoniak keinen Niederschlag, setzt auf Zusatz von Silberoxyd Jodsilber ab und das stark alkalisch reagirende Filtrat lässt beim Verdunsten im Vacuum einen amorphen, allmälig hart werdenden Rückstand. Dieser, wahrscheinlich Aethylchininoxydhydrat, löst sich leicht in Wasser und Weingeist, wird aus der weingeistigen Lösung durch Aether als Syrup gefällt, der sich allmälig in farblose Krystallnadeln verwandelt; bei 120° zersetzt er sich unter Verbreitung eines Geruchs nach Chinolin und wird in Wasser unlöslich, mit Säuren bildet er meistens krystallisirbare Salze. — Die mit Schwefelsäure bis zur sauren Reaction vermischte Lösung lässt beim Verdunsten im Wasserbade einen Syrup, der sich beim Uebergiessen mit absolutem Alkohol in ein Haufwerk von Krystallnadeln verwandelt, deren Zusammensetzung $C_{20}H_{24}(C_2H_5)N_2\Theta_2, SH\Theta_4 + 2H_2\Theta$ ist. Bei Zersetzung des Jodürs mit schwefelsaurem Silber entsteht ein weit schwerer lösliches Salz $2(C_{20}H_{24}(C_2H_5)N_2\Theta_2), S\Theta_4 + 8H_2\Theta$. — Das Chlorür, $C_{20}H_{24}(C_2H_5)N_2\Theta_2Cl$, krystallisirt in Nadeln und Platinchlorid bringt in der mit Salzsäure angesäuerten Lösung einen aus heissem Wasser in undeutlichen Krystallen anschiessenden Niederschlag hervor:

$$C_{20}H_{24}(C_2H_5)N_2\Theta_2Cl, HCl, 2PtCl_2$$

(Strecker l. c.).

Benzoylchinin, $C_{20}H_{23}(C_7H_5\Theta)N_2\Theta_2$. — Bei 130° getrocknetes Chinin löst sich in Chlorbenzoyl mit Wärmeentwickelung unter Bildung von salzsaurem Benzoylchinin, das sich leicht in Wasser löst und dann mit Ammoniak einen farblosen, amorphen Niederschlag von Benzoylchinin giebt; es färbt sich mit Chlor und Ammoniak grün wie das Chinin und bildet mit Platinchlorid eine Verbindung $C_{20}H_{23}(C_7H_5\Theta)N_2\Theta_2, 2(HCl, PtCl_2)$.

Chloracetyl liefert mit Chinin ein basisches, halbflüssiges Derivat, in welchem 1 At. H des Chinins durch Acetyl, $C_2H_3\Theta$, substituirt ist (Schützenberger, Ann. 108, 352).

§. 613. Chinidin, $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 2H_2O$. — Bei der Fabrikation des schwefelsauren Chinins bleibt zuletzt eine braune Mutterlauge, aus welcher kohlensaure Alkalimetalle einen bräunlichen, in gelinder Wärme harzartig zusammenballenden Niederschlag fällen, von welchem schon Sertürner, Henry und Delondre (Ann. 12, 250) u. A. anführten, dass er basische Eigenschaften besitze und fiberwidrig wirke; Liebig (Ann. 58, 348) stellte die Isomerie dieser Substanz — Chinoidin genannt — mit dem Chinin fest und van Heijningen (Ann. 72, 302; der sie β Chinin nannte) erhielt sie zuerst krystallisirt. Pasteur (Ann. 88, 210) zeigte endlich, dass das käufliche Chinoidin häufig ausser Chinidin auch Cinchonidin enthalte. — Das Chinoidin des Handels bildet unregelmässige Massen oder viereckige Tafeln, von brauner oder schwarzbrauner Farbe, wird in der warmen Hand weich und biegsam, löst sich in 2 Th. Alkohol, auch in Aether und den verdünnten Säuren. Um daraus krystallisirtes Chinidin darzustellen, wird es in möglichst wenig Aether gelöst, die braune Lösung filtrirt, mit Thierkohle entfärbt und mit $^1/_{10}$ Vol. Alkohol von 90 Proc. vermischt; bei freiwilligem Verdunsten scheiden sich Krystalle des Chinidins ab, die nach dem Waschen mit Alkohol rein sind. — Es krystallisirt aus der warmen ätherischen Lösung in grossen, wasserhellen Säulen, die an der Luft ohne zu zerfallen undurchsichtig werden, bei 130° wasserfrei sind, bei 160° schmelzen, wieder zu einer farblosen harzartigen Masse erstarren, sich in 1500 Th. kaltem und 750 Th. kochendem Wasser, in 45 Th. kaltem absolutem Alkohol, in 3,7 Th. warmem, gewöhnlichem Weingeist und in 90 Th. kaltem Aether lösen. Die Lösung in absolutem Alkohol lenkt die Polarisationsebene nach rechts.

Mit Chlorwasser und Ammoniak färbt sich das Chinidin wie das Chinin grün.

Beim Vermischen der sauren Lösung des schwefelsauren Chinidins mit Jodtinctur bilden sich mehrere Verbindungen. Wird die verdünnte Lösung mit $^1/_3$ bis $^1/_2$ Vol. Weingeist auf 71° bis 82° erwärmt und mit geringen Mengen Jodtinctur vermischt, so bilden sich lange, granatrothe, optisch indifferente Prismen; wird eine concentrirte Lösung mit 30 bis 40 Vol. Weingeist auf 71° erwärmt und mit Jodtinctur vermischt, so bilden sich lange, nadelförmige, optisch wirksame Krystalle. Die Zusammensetzung beider Verbindungen ist noch nicht festgestellt (Herapath, Jahresber. 1858, 366 und 368. Vergl. schwefelsaures Jodchinin S. 1172).

Das Chinidin bildet basische und neutrale Salze; das oxalsaure, weinsaure und essigsaure sind leichter, das salzsaure und salpetersaure Salz schwerer löslich als die entsprechenden Chininsalze.

Salzsaures Chinidin. Basisches, $C_{20}H_{24}N_2O_2,HCl + H_2O$. Durchsichtige, weisse Krystalle. — Das neutrale Salz, $C_{20}H_{24}N_2O_2,2HCl$, bildet sich beim Ueberleiten von Salzsäuregas über Chinidin und lässt sich aus Wasser umkrystallisiren. — Die Platinverbindung, $C_{20}H_{24}N_2O_2,2(HCl,PtCl_2) + 2H_2O$, verliert bei 100° das Krystallwasser. — Jodwasserstoffsaures Chinidin. Basisches, ist nach de Vry (Jahresber. 1857, 403) so schwer löslich in Wasser, dass es zur Unterscheidung des Chinidins von den anderen Chinabasen dienen kann; es bedarf 1250 Th. Wasser von 15° zur Lösung und setzt sich aus heiss gesättigter Lösung in kleinen, weissen Krystallen ab. — Schwefelsaures Chinidin. Basisches, $2(C_{20}H_{24}N_2O_2),SH_2O_4 + 6H_2O$. Es gleicht dem Chininsalz, ist aber wolliger und löst sich bei 10° in 350 Th.

Wasser und 32 Th. absolutem Alkohol. Das Salz soll sich in heissem Wasser mit grünlicher Farbe lösen. — Das neutrale Salz bildet leicht lösliche Krystalle.

Aethylchinidin. — Das Jodür krystallisirt in seideglänzenden Nadeln aus einer mit ätherischer Jodäthyllösung vermischten weingeistigen Chinidinlösung (Herapath, Journ. f. prakt. Chem. 76, 366).

§. 614. Chinicin, $C_{20}H_{24}N_2O_2$ (Pasteur, Ann. 88, 209). — Schwefelsaures Chinin, das mit etwas Wasser und Schwefelsäure befeuchtet ist, bleibt nach dem Austreiben des Wassers geschmolzen und verwandelt sich bei drei- bis vierstündigem Erhitzen auf 120° bis 130° in schwefelsaures Chinicin. — Das Chinicin ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, lenkt die Polarisationsebene schwach nach rechts und scheidet sich aus seinen Lösungen als flüssiges Harz ab. Es schmeckt sehr bitter und wirkt fieberwidrig.

§. 615. Cinchonin, $C_{20}H_{24}N_2O$. — Es wurde zugleich mit dem Chinin entdeckt und seine Formel zuerst von Regnault (Ann. 26, 15) festgestellt, später durch Analysen von Hlasiwetz (Ann. 77, 49) bestätigt (Laurent [Ann. 62, 99] gab die Formel $C_{19}H_{22}N_2O$). — Darstellung vergleiche Chinin. — Das Cinchonin krystallisirt beim langsamen Verdunsten der weingeistigen Lösung in farblosen, glänzenden, vierseitigen Säulen oder Nadeln, löst sich nicht in kaltem, in etwa 2500 Th. kochendem Wasser, kaum in Aether, in 30 Th. heissem Alkohol, in 40 Th. Chloroform und den flüchtigen und fetten Oelen in geringer Menge. Die weingeistige Lösung lenkt die Polarisationsebene nach rechts ab, Säuren vermindern das Rotationsvermögen: $[\alpha] = + 190^0,4$ für eine mit Salzsäure vermischte weingeistige Lösung. Es schmeckt bitter und scheint weniger fieberwidrig zu wirken, als das Chinin. — Das Cinchonin schmilzt bei 165°, erstarrt wieder krystallinisch, sublimirt in höherer Temperatur zum Theil wollig krystallinisch und in einem Strom Wasserstoff oder Ammoniak in ausgezeichneten zolllangen, glänzenden Prismen (Hlasiwetz l. c.).

Gegen rauchende Schwefelsäure verhält es sich ebenso wie das Chinin (S. 1171).

Beim Kochen der Lösung mit Bleisuperoxyd entsteht eine rothe, noch nicht untersuchte Substanz. — Von Braunstein und Schwefelsäure, übermangansaurem Kalium, Salpetersäure, Phosphorchlorid, heisser saurer Platinchloridlösung, Emulsin u. s. w. wird es nicht verändert (Hlasiwetz). Salpetrige Säure verwandelt das Cinchonin in eine dem Chinin isomere Substanz, $C_{20}H_{24}N_2O_2$ (Schützenberger, Ann. 108, 347). Mit Wasserstoff im Entstehungszustande zusammengebracht (vergl. Chinin) entsteht eine nicht krystallisirbare, nicht bitter schmeckende, in Alkohol und Aether in der Kälte leicht lösliche Substanz, die bei 120° getrocknet $C_{20}H_{24}N_2O, 2H_2O$, bei 150° getrocknet $C_{20}H_{24}N_2O, H_2O$ zusammengesetzt ist und in dieser Zusammensetzung mit den Säuren Salze bildet. — Das bei 100° getrocknete Platinsalz ist

$$C_{20}H_{24}N_2O, H_2O, 2(HCl, PtCl_2)$$

zusammengesetzt (Schützenberger, Ann. 108, 348). — Mit Chlorwasser und Ammoniak giebt es nicht, wie das Chinin, eine grüne Färbung.

Wird durch Wasser, in welchem Cinchonin vertheilt ist, Chlorgas geleitet, so findet Einwirkung Statt, aber weniger energisch, als beim Chinin; es entsteht eine rothe, nicht grün werdende Auflösung und es setzt sich eine flockige Materie ab (Pelletier, Ann. 29, 56).

Chlor scheidet aus der warmen concentrirten Lösung des salzsauren Cinchonins ein schweres, krystallinisches Pulver von salzsaurem Bichlorcinchonin, $C_{20}H_{22}Cl_2N_2O, 2HCl_2$, ab, das in Wasser schwer und in etwa 50 Th. Alkohol löslich ist. Aus der Lösung desselben in heissem Wasser fällt Ammoniak Bichlorcinchonin, $C_{20}H_{22}Cl_2N_2O$, in Flocken, welches aus der Lösung in heissem Weingeist in mikroskopischen Nadeln krystallisirt und bei der Destillation mit Kali chlorfreies Chinolin liefert (Laurent, Ann. 69, 9).

Brom auf feuchtes salzsaures Cinchonin gegossen verwandelt es in die salzsauren Verbindungen von Bromcinchonin, $C_{20}H_{23}BrN_2O$, und Sesquibromcinchonin, das wohl als eine Verbindung von Brom- und Bibromcinchonin, $C_{20}H_{23}BrN_2O, C_{20}H_{22}Br_2N_2O$, angesehen werden kann. Man wäscht das Product mit wenig kaltem Weingeist, behandelt es mit wenig kochendem Weingeist, vermischt die decantirte Lösung mit Ammoniak und verdampft einen Theil des Alkohols, worauf beim Erkalten das Bromcinchonin herauskrystallisirt. — Das salzsaure Bromcinchonin, $C_{20}H_{23}BrN_2O, 2HCl$, gleicht dem entsprechenden Cinchoninsalz und giebt mit Platinchlorid ein gelbes Pulver, $C_{20}H_{23}BrN_2O, 2(HCl, PtCl_2)$. — Das salzsaure Sesquibromcinchonin bleibt beim Behandeln des Products aus Brom und feuchtem salzsaurem Cinchonin mit wenig kochendem Weingeist ungelöst, es wird in kochendem Wasser gelöst und mit Ammoniak Sesquibromcinchonin gefällt, das aus heissem Alkohol in sehr feinen Nadeln krystallisirt, schwach bitter schmeckt, beim Erhitzen schmilzt und sich plötzlich aufbläht und schwärzt. — Die salzsaure Verbindung, $(C_{20}H_{23}BrN_2O, C_{20}H_{22}Br_2N_2O), 4HCl$, setzt sich in rhombischen Tafeln ab, wenn zur Lösung des Sesquibromcinchonins in Weingeist überschüssige Salzsäure gefügt wird; mit Platinchlorid giebt es einen blassgelben Niederschlag, $(C_{20}H_{23}BrN_2O, C_{20}H_{22}Br_2N_2O), 4(HCl, PtCl_2)$. Wird das salzsaure Sesquibromcinchonin mit Weingeist zum Kochen erhitzt, Ammoniak zugefügt und zur Lösung Salzsäure gesetzt, so krystallisirt beim Erkalten eine Verbindung, $(C_{20}H_{23}BrN_2O, C_{20}H_{22}Br_2N_2O), 2HCl, 2HBr$, in kleinen, rhombischen Tafeln (Laurent l. c.).

Das salzsaure Cinchonin verwandelt sich beim Erwärmen mit überschüssigem Brom und wenig Wasser in Bibromcinchonin, $C_{20}H_{22}Br_2N_2O$. — Die Lösung des Products in kochendem Wasser wird mit Alkohol vermischt, erwärmt und mit Ammoniak neutralisirt, es scheidet sich beim Erkalten das Bibromcinchonin ab. — Blättrige farblose Nadeln, unlöslich in Wasser, wenig löslich in kochendem Alkohol, bei 200° unter Aufblähen sich schwärzend; beim Verdunsten einer Lösung krystallisiren rectanguläre Oktaeder mit 1 Mol. Krystallwasser. — Salzsaures Bibromcinchonin, $C_{20}H_{22}Br_2N_2O, 2HCl$, ist in Wasser wenig löslich und scheidet sich beim Erkalten einer kochenden Lösung in kurzen Prismen oder rhombischen Tafeln ab (Laurent, Ann. 72, 305).

Beim Zusammenreiben des Cinchonins mit seinem halben Gewichte Jod und Lösung des Productes in warmem Alkohol setzen sich beim Verdunsten safrangelbe Blättchen von Jodcinchonin, $2C_{20}H_{24}N_2O, 2J$,

ab; es ist nicht in kaltem, wenig in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich, erweicht bei 25°, ist bei 80° geschmolzen und wird durch verdünnte Säuren und Alkalien allmälig zersetzt (Pelletier, Ann. 22, 125).

Die Lösung des schwefelsauren Cinchonins in einem warmen Gemisch von Alkohol und Essigsäure setzt nach dem Vermischen mit Jodtinctur lange Nadeln von schwefelsaurem Jodcinchonin ab, die im durchfallenden Lichte purpurroth, im reflectirten dunkelpurpurblau erscheinen; ihre Zusammensetzung ist noch nicht festgestellt (Herapath, Jahresber. 1858, 367. Vergl. die entsprechende Chininverbindung).

Das Cinchonin entwickelt bei der Destillation mit Kali Chinolin (§. 588).

Das Cinchonin reagirt alkalisch und bildet mit den Säuren Salze, die den Chininsalzen gleichen, aber in Wasser und Alkohol leichter löslich sind.

Salzsaures Cinchonin. Basisches, $C_{20}H_{24}N_2O, HCl$. Cinchonin wird genau mit Salzsäure neutralisirt. Glänzende Prismen oder Nadeln, schon unter 100° schmelzend. — Neutrales, $C_{20}H_{24}N_2O, 2HCl$. Das mit etwas überschüssiger Salzsäure übergossene Cinchonin wird in verdünntem Weingeist gelöst, woraus sich beim Verdunsten Tafeln absetzen. — Platinchlorid bringt in der Lösung dieses Salzes einen hellgelben Niederschlag, $C_{20}H_{24}N_2O, 2(HCl, PtCl_2)$, hervor, der aus der Lösung in heissem Wasser sich in orangefarbenen Krystallen absetzt. — Weingeistige Lösungen von salzsaurem Cinchonin und Sublimat mit einander vermischt erstarren nach einiger Zeit zu einem aus Nadeln bestehenden Magma: $C_{20}H_{24}N_2O, 2(HCl, HgCl)$. — Salpetersaures Cinchonin, $C_{20}H_{24}N_2O, NHO_3 + H_2O$, setzt sich aus der concentrirten Lösung in Oeltropfen ab, die sich nach einigen Tagen unter Wasser in Prismen verwandeln. — Schwefelsaures Cinchonin. Basisches, $2(C_{20}H_{24}N_2O), SH_2O + 2H_2O$. Harte, glasglänzende Prismen, etwas unter 100° schmelzend und bei 120° das Krystallwasser verlierend; sie lösen sich in 54 Th. kaltem Wasser, 6,5 Th. kaltem Weingeist von 80 Proc., in 11,5 Th. kaltem Weingeist von 98 Proc., nicht in Aether. — Neutrales, $C_{20}H_{24}N_2O, SH_2O_4 + 3H_2O$. Oktaedrische Krystalle, die in warmer trockner Luft verwittern, sich bei 14° in 46 Th. Wasser, 90 Th. Weingeist von 85 Proc. und 100 Th. absolutem Alkohol, nicht in Aether lösen.

Ferrocyancinchonin, $C_{20}H_{24}N_2O, 4HCy, 2FeCy$, bildet sich als gelber, flockiger Niederschlag, wenn zu einer schwach sauren Lösung des Cinchonins Ferrocyankalium gesetzt wird; er verwandelt sich nach einiger Zeit von selbst in glänzende Krystalle, löst sich beim Erwärmen in der Flüssigkeit und scheidet sich beim Erkalten wieder in Krystallen aus. Dieses Verhalten kann zur Erkennung des Cinchonins dienen (Seligsohn, Centralbl. 1861, 231).

Oxalsaures Cinchonin. Basisches. Oxalsaures Ammonium bringt in der Lösung eines Cinchoninsalzes einen Niederschlag hervor, der sich nicht in kaltem, wenig in kochendem Wasser löst. — Neutrales ist leichter löslich.

Weinsaures Cinchonin. Basisches, $2(C_{20}H_{24}N_2O), C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Büschelförmig vereinigte, in Wasser wenig lösliche Nadeln. — Neutrales. Das rechtsweinsaure Salz, $C_{20}H_{24}N_2O, C_4H_6O_6 + H_2O$, durch Lösen gleicher Aequivalente Weinsäure und Cinchonin in heissem Wasser dargestellt, krystallisirt beim Erkalten in sternförmig vereinigten, glänzenden Nadeln, die bei 100° das Krystallwasser verlieren, bei 120° sich roth färben und anfangen zu schmelzen; es ist leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in kaltem Wasser, reagirt neutral und lenkt die Polarisationsebene nach rechts ab. — Das linksweinsaure Salz, $C_{20}H_{24}N_2O, C_4H_6O_6 + H_2O$, verliert bei 100° sein Krystallwasser, löst sich wenig in Alkohol und Wasser, reagirt in wässriger Lösung sauer, in

weingeistiger neutral und die weingeistige Lösung lenkt die Polarisationsebene nach rechts ab.

Methylcinchonin (Stahlschmidt, Ann. 90, 218). — Das Jodür, $(C_{20}H_{24}(CH_3)N_2O J$, entsteht beim Uebergiessen des Cinchonins mit Jodmethyl unter Wärmeentwickelung und krystallisirt aus heissem Wasser in weissen, glänzenden Nadeln. Alkalien zersetzen es nicht; Silberoxyd scheidet aus der Lösung Jodsilber ab und das Filtrat (Methylcinchoninoxydhydrat enthaltend) färbt sich beim Abdampfen dunkel und hinterlässt eine braune, krystallinische Masse, die beim Lösen in Wasser braune Oeltropfen absetzt. Die Salze sind schwierig krystallisirbar und leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Das Chlorür giebt mit Platinchlorid einen Niederschlag $C_{20}H_{24}(CH_3)N_2OCl, HCl, 2PtCl_2 + H_2O$.

Benzoylcinchonin, $C_{20}H_{23}(C_7H_5O)N_2O$. — Cinchonin löst sich in Chlorbenzoyl unter Wärmeentwickelung und nach dem Erwärmen gesteht das Ganze zu einer krystallinischen Masse von salzsaurem Benzoylcinchonin: $C_{20}H_{23}(C_7H_5O)N_2O, HCl$. — Es löst sich leicht in Wasser und Ammoniak fällt aus der Lösung das Benzoylcinchonin als klebrige, nach dem Erkalten erhärtende Masse; es ist nicht krystallisirbar, leicht löslich in Alkohol und Aether, ohne Geschmack, liefert mit Natronkalk erhitzt Benzol und mit den Säuren leicht lösliche Salze. — Das bei 140° getrocknete Platinsalz ist

$$C_{20}H_{23}(C_7H_5O)N_2O, 2(HCl, PtCl_2)$$

zusammengesetzt.

Chloracetyl giebt mit Cinchonin halbflüssiges Acetylcinchonin (Schützenberger, Ann. 108, 352).

Huanokin. — In einer China de Huanuco plana fand Erdmann (Ann. 100, 341) dieses Alkaloid, welches nach Gössmann's Untersuchungen isomerisch, nach de Vry (Jahresber. 1857, 404) sogar identisch mit dem Cinchonin ist. Es krystallisirt aus Alkohol in kleinen, glänzenden Krystallen, ist ohne Geschmack, wirkt fieberwidrig, reagirt alkalisch, ist ohne Zersetzung schmelzbar und erstarrt wieder krystallinisch, sublimirt bei stärkerem Erhitzen, löst sich bei 17° in 400 Th., bei Siedhitze in 110 Th. Alkohol von 80 Proc., bei 17° in 600 Th., bei Siedhitze in 470 Th. Aether, kaum in Wasser. Das schwefelsaure Salz ist kaum löslich in Wasser, das salzsaure Salz ist leicht löslich und krystallisirt in grossen, klaren Prismen.

§. 616. βCinchonin, $C_{20}H_{24}N_2O$ (Schwabe, Jahresber. 1860, 362). — Es kommt in dem in Alkohol schwer löslichen Theil des käuflichen Chinoidins vor. — Dieser wird in Schwefelsäure aufgenommen, die Lösung mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag mit Wasser und kaltem Weingeist gewaschen, nochmals in verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Lösung zur Krystallisation gebracht; aus dem schwefelsauren Salz wird mit Ammoniak die Base gefällt. — Das βCinchonin krystallisirt aus der Lösung in siedendem Alkohol ohne Krystallwasser, schmilzt bei 150°, löst sich nicht in kaltem, kaum in kochendem Wasser, in 173 Th. kaltem und 43 Th. kochendem Alkohol, in 378 Th. Aether und 268 Th. Chloroform; die weingeistige Lösung lenkt die Polarisationsebene nach rechts ab. Der durch ätzende und kohlensaure Alkalien in den Salzen hervorgebrachte Niederschlag löst sich etwas im Ueberschuss des Fällungsmittels. Mit Chlorwasser und Ammoniak entsteht keine grüne Färbung; mit Chlor-

wasser und Kaliumeisencyanür entsteht eine rothe, mit Ammoniak grün werdende Färbung (Chinin giebt unter denselben Umständen eine dunkelrothe Färbung, Cinchonin bleibt gelb). Selbst aus saurer Lösung setzen sich die Salze des βCinchonins nur mit 1 Mol. Säure ab. — Salzsaures βCinchonin, $C_{20}H_{24}N_2O, HCl + 2H_2O$. Krystalle, die in 22 Th. kaltem, 3,2 Th. kochendem Wasser, in 1 Th. kaltem und $^1/_5$ Th. siedendem Alkohol löslich sind. Mit Platinchlorid entsteht eine aus heissem Alkohol krystallisirende Verbindung, $C_{20}H_{24}N_2O, 2(HCl, PtCl_2)$. — Schwefelsaures βCinchonin, $2(C_{20}H_{24}N_2O), SH_2O_4 + 2H_2O$. Das Salz löst sich in 75 Th. kaltem und 14 Th. kochendem Wasser, in 13,6 Th. kaltem und 1,5 kochendem Alkohol von 80 Proc., nicht in Aether. Die verdünnte Lösung schillert stark. Jodtinctur mit der Lösung des schwefelsauren Salzes in Essigsäure vermischt veranlasst die Bildung von Krystallen des schwefelsauren Jod-βCinchonins.

§. 617. Cinchonicin, $C_{20}H_{24}N_2O$ (Pasteur, Ann. 88, 209). — Es wird aus dem Cinchonin (oder Cinchonidin, siehe dieses) wie das Chinicin aus dem Chinin (§. 614) dargestellt. — Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und scheidet sich aus seinen Lösungen als flüssiges Harz ab. Die Polarisationsebene lenkt es schwach nach rechts.

§. 618. Cinchonidin. — Von Winckler wurde 1848 (Repert. d. Pharm. 48, 384; 49, 1) in einer der China huamalies ähnlichen Rinde und in der China Maracaibo ein neues Alkaloid entdeckt, welches später auch mit wenig Chinin in der China Bogota gefunden wurde. Genauer untersucht wurde es zuerst von Leers (Ann. 82, 147), der aus seinen gut stimmenden Analysen die Formel $C_{18}H_{22}N_2O$ ableitete, welche später von Stahlschmidt (Ann. 90, 221) durch die Analyse des Methylcinchonidins bestätigt wurde. Pasteur (Ann. 88, 210) machte die Beobachtung, dass das unter dem Namen Chinidin bekannte Alkaloid in der Regel noch ein anderes Alkaloid, das Cinchonidin beigemengt enthalte: Wenn käufliches Chinidin umkrystallisirt und dann der warmen Luft ausgesetzt wird, so verwittern alsbald die Krystalle des eigentlichen Chinidins und stechen mattweiss gegen die klar gebliebenen Cinchonidinkrystalle ab. Dieses Cinchonidin fand Pasteur isomerisch mit dem Cinchonin und verwandelte es durch Erhitzen des schwefelsauren Salzes in das Cinchonicin. Gerhardt (Traité 4, 138) verwirft die von Leers gegebene Formel vollständig und führt für das Cinchonidin die Formel $C_{20}H_{24}N_2O$ an. Offenbar hatten aber Leers (und Stahlschmidt) und Pasteur ganz verschiedene Alkaloide unter Händen und wahrscheinlich ist das von Pasteur untersuchte Cinchonidin mit dem von Schwabe beschriebenen βCinchonin (siehe oben) identisch. Im Folgenden ist das von Leers untersuchte Cinchonidin (von ihm aber Chinidin genannt) beschrieben.

Die Darstellung aus der China Bogota geschieht wie die des Chinins und Cinchonins. Zur Reinigung wird das Cinchonidin so oft aus 90procentigem Alkohol umkrystallisirt, bis sich bei freiwilliger Verdunstung der Lösung keine harzige Substanz mehr abscheidet, dann zur Entfernung des Chinins und Chinidins mit Aether gewaschen und nochmals aus Alkohol umkrystallisirt. — Beim freiwilligen Verdunsten der weingeistigen Lösung krystallisirt das Cinchonidin in farblosen, glasglänzenden, harten, leicht zerreiblichen Pris-

men, deren Flächen gestreift sind. Es schmeckt nicht so bitter wie Chinin. 1 Th. löst sich bei 17° in 2180 Th., bei 100° in 1858 Th. Wasser, bei 17° in 12 Th. Alkohol von 0,835 spec. Gew. und 100 Th. Aether lösen bei derselben Temperatur 0,7 Th. des Alkaloids. Die alkoholische Lösung lenkt die Polarisationsebene nach links. Das Cinchonidin schmilzt bei 175°, erstarrt wieder krystallinisch und verbrennt in höherer Temperatur unter Verbreitung eines Geruchs nach bitteren Mandeln. Mit Chlorwasser und Ammoniak giebt es nicht die grüne für Chinin charakteristische Färbung.

Das schwefelsaure Cinchonidin giebt in weingeistiger mit Essigsäure vermischter Lösung auf Zusatz von Jodtinctur schwefelsaures Jodcinchonidin, welches mit verschiedenem Wassergehalt krystallisirt und gelb oder olivenfarbig ist; die Zusammensetzung ist noch unbekannt (Herapath, Jahresber. 1858, 366).

Bei der Destillation mit Kalihydrat liefert das Cinchonidin Chinolin. Die Cinchonidinsalze krystallisiren in der Regel gut, sind leichter löslich in Wasser, als die Chininsalze, leicht löslich in Alkohol, kaum löslich in Aether.

Salzsaures Cinchonidin. Basisches, $\mathrm{C_{18}H_{22}N_2O, HCl + H_2O}$. Grosse, glasglänzende Prismen, in 27 Th. Wasser von 17° löslich. — Neutrales, $\mathrm{C_{18}H_{22}N_2O, 2HCl + H_2O}$. Grosse, in Wasser und Weingeist leicht lösliche Krystalle. — Platinchlorid bringt in der Lösung einen orangefarbenen Niederschlag, $\mathrm{C_{18}H_{22}N_2O, 2(HCl, PtCl_2) + 2H_2O}$, hervor. — Die heissen weingeistigen Lösungen von salzsaurem Cinchonidin und Sublimat setzen nach dem Vermischen beim Erkalten kleine perlmutterglänzende Schuppen ab:

$$\mathrm{C_{18}H_{22}N_2O, 2(HCl, HgCl)}.$$

— Schwefelsaures Cinchonidin. Basisches, $\mathrm{2C_{18}H_{22}N_2O, SH_2O_4}$. Sternförmig gruppirte, seideglänzende Nadeln, sehr leicht in Alkohol, in 130 Th. Wasser von 17° und in 16 Th. kochendem Wasser löslich. — Neutrales. Stark glänzende, leicht lösliche, asbestartige Nadeln. — Oxalsaures Cinchonidin krystallisirt in seideglänzenden, in Wasser wenig löslichen Nadeln.

Methylcinchonidin. — Das Jodür, $\mathrm{C_{18}H_{22}(CH_3)N_2OJ}$, bildet sich beim Zusammenbringen von Cinchonidin mit Jodmethyl und krystallisirt aus heissem Wasser in weissen, glänzenden Nadeln (Stahlschmidt l. c.).

Pseudochinin. — Mengarduque (Jahresber. 1847 und 1848, 621) nennt so ein Alkaloid, welches er in einem Chinaextract unbekannten Ursprungs fand und welches sehr annähernd die Zusammensetzung des Cinchonidins besass. Es war in Wasser und Aether unlöslich, in Alkohol löslich, krystallisirte daraus in unregelmässigen Prismen, schmeckte nicht bitter, gab mit Chlorwasser und Ammoniak eine rothgelbe Färbung und mit Schwefelsäure ein kaum bitter schmeckendes, in flachen Prismen krystallisirendes Salz.

Wittstein (Jahresber. 1856, 544) beschreibt unter dem Namen Cinchonidin ein Alkaloid, welches er aus einer China regia ähnlichen Rinde (China pseudoregia) darstellte. In der Zusammensetzung differirte es wenig von dem Cinchonidin Leers' ($\mathrm{C_{18}H_{20}N_2O}$ ist die Formel nach Wittstein), aber bedeutend in der Löslichkeit: Es bedarf bei 18° zur Lösung 398 Th. Aether, 88 Th. Alkohol von 0,833 spec. Gew. und 3287 Th. Wasser, 19 Th. desselben Alkohols und 596 Th. Wasser in der Siedhitze.

§. 619. Aricin (Cinchovatin), $\mathrm{C_{23}H_{26}N_2O_4}$. — Es wurde 1829 von Pelletier und Corriol in einer weissen China von Arica

(zu Bogota), von Manzini (Ann. 44, 281) in einer Jaënchina (China alba von Condamine) entdeckt und von Winkler (Repert. d. Pharm. [2.] 31, 249; 42, 25 und 231; [3.] 1, 11) die Identität der aus beiden Rinden stammenden Alkaloide nachgewiesen. — Die Rinde wird mit angesäuertem Wasser ausgezogen, der Auszug mit Kalk gefällt, der Niederschlag mit Weingeist ausgekocht, das beim Erkalten anschiessende Aricin in die salzsaure Verbindung übergeführt, diese mit Ammoniak zerlegt und die gefällte Basis aus Weingeist unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. — Weisse, prismatische Krystalle, leicht in Alkohol, weniger in Aether, kaum in Wasser löslich, bitter schmeckend, bei 188° schmelzend und in höherer Temperatur stinkende Zersetzungsproducte liefernd. Concentrirte Salpetersäure löst das Aricin mit intensiv grüner Farbe.

Das Aricin reagirt alkalisch. Die Salze sind im Allgemeinen leicht löslich und krystallisirbar, Alkalien fällen das Alkaloid aus den Lösungen und Ammoniak löst den Niederschlag etwas auf.

Salzsaures Aricin, $\text{€}_{23}H_{26}N_2\Theta_4, HCl + xH_2\Theta$. Krystalle, die im Vacuum das Krystallwasser verlieren. Platinchlorid bringt in der Lösung einen gelben Niederschlag, $\text{€}_{23}H_{26}N_2\Theta_4, HCl, PtCl_2$, hervor, der aus Weingeist in Tafeln krystallisirt.

Schwefelsaures Aricin. Das neutrale Salz krystallisirt nicht; wird die neutral reagirende Masse in heissem Wasser gelöst, so scheidet sie sich beim Erkalten gelatinös ab und trocknet zu einer harzartigen Masse ein. Wird das Aricin in heisser, überschüssiger Schwefelsäure gelöst, so setzen sich beim Erkalten abgeplattete Nadeln ab, $\text{€}_{23}H_{26}N_2\Theta_4, \text{S}H_2\Theta_4$.

Alkaloide der Strychnosarten.

§. 620. Von Pelletier und Caventou wurden 1818 zwei Alkaloide, Strychnin und Brucin, in verschiedenen Strychnosarten entdeckt: in den Krähenaugen oder Brechnüssen (Samen von Strychnos nux vomica), der falschen Angusturarinde (Rinde desselben Baumes), den Ignatiusbohnen (von Strychnos Ignatii), dem Schlangenholze (Wurzeln, namentlich von Strychnos colubrina) und dem Pfeilgifte der Eingebornen auf Borneo, Upas tieute (aus der Rinde von Strychnos tieute bereitet).

Desnoix fand 1854 in den Krähenaugen ein drittes Alkaloid, das Igasurin, welches nach Schützenberger aus neun verschiedenen Alkaloiden bestehen soll. — In den Strychnosarten sind die Alkaloide an eine noch wenig bekannte Säure, die Igasursäure (§. 575) gebunden.

Strychnin, $\text{€}_{21}H_{22}N_2\Theta_2$. — Nach Schützenberger (Ann. 108, 350) sind unter Strychnin drei Basen von verschiedener Zusammensetzung zusammengefasst: $\text{€}_{20}H_{22}N_2\Theta_2$, $\text{€}_{21}H_{22}N_2\Theta_2$, $\text{€}_{22}H_{22}N_2\Theta_2$. Auf Zusatz von Ammoniak zur verdünnten Lösung des salzsauren Strychnins sollen sich zuerst lange Nadeln des Strychnins mit €_{21}, dann Oktaeder des Strychnins mit €_{20} abscheiden. — Zur Darstellung werden in der Regel die Brechnüsse benutzt. Dieselben werden zunächst geraspelt oder mit Branntwein von 0,94 spec. Gew. gekocht, im Ofen getrocknet und dann gepulvert. Das Pulver wird zwei bis drei Mal mit Branntwein ausgekocht, der Auszug durch Destillation von dem grössten Theil des

Weingeistes befreit, mit essigsaurem Blei gefällt und das überschüssige Blei mit Schwefelwasserstoff entfernt; die klare Lösung wird auf etwa die Hälfte des Gewichts der angewandten Brechnüsse verdunstet, mit gebrannter Magnesia ($^1/_{60}$ der angewandten Brechnüsse) vermischt, 8 Tage stehen gelassen, der Niederschlag gesammelt, getrocknet und mit Weingeist von 0,83 spec. Gew. ausgekocht. Nach Entfernung des Weingeistes aus dieser Lösung durch Destillation fällt das Strychnin krystallinisch heraus, während Brucin in Lösung bleibt; das Strychnin wird dann in der gerade hinreichenden Menge verdünnter Salpetersäure gelöst, worauf aus der Lösung zuerst Nadeln von salpetersaurem Strychnin, später grössere Krystalle von salpetersaurem Brucin anschiessen. Ein Kilogr. Brechnüsse soll etwa 2 Gr. salpetersaures Strychnin und $2^1/_2$ Gr. salpetersaures Brucin liefern (Wittstock, Berz. Lehrbuch 5, 68). — In den Ignatiusbohnen kommt neben Strychnin nur wenig Brucin vor.

Das Strychnin schiesst in rhombischen Krystallen an, ist farblos, schmeckt sehr bitter und wirkt äusserst giftig; es ist erst in 6667 Th. Wasser von 10°, in 2500 Th. kochendem Wasser, nicht in Aether und den fetten Oelen, kaum in absolutem Alkohol, leicht in gewöhnlichem Weingeist, Chloroform und in den flüchtigen Oelen löslich; die weingeistige Lösung lenkt die Polarisationsebene nach links: $[\alpha] = -132^0$. Es schmilzt nicht beim Erhitzen und verkohlt etwas über 300°.

Reines Strychnin wird nicht von Salpetersäure gefärbt, ist eine Spur Brucin zugegen, so tritt rothe Färbung ein; beim Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure treten rothe Dämpfe auf und beim Erkalten setzt sich eine weiche Masse ab, die im kochenden Wasser sich löst und daraus beim Erkalten in gelben, glänzenden, krystallinischen Warzen (salpetersaures Nitrostrychnin) anschiesst; auch in kochendem Weingeist ist sie löslich; beim Erhitzen zersetzt sie sich mit Explosion (Gerhardt, Traité 4, 158). Das mit Salpetersäure behandelte Strychnin liefert mit Kalilauge gekocht eine Reihe flüchtiger Basen (Anderson).

Beim Kochen einer wässrigen Lösung von schwefelsaurem Strychnin mit salpetrigsaurem Kalium entwickelt sich Stickgas und die gelbliche Flüssigkeit giebt mit Ammoniak einen gelben, flockigen Niederschlag, der aus der Lösung in heissem Alkohol zuerst durchsichtige, ziemlich grosse, orangegelbe Prismen von Oxystrychnin, $C_{21}H_{28}N_2O_6$, dann dunklere, orangerothe Prismen von Bioxystrychnin, $C_{21}H_{28}N_2O_7$, absetzt. Beide Basen sind unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol, zersetzen sich gegen 300°, schmelzen auf dem Platinblech und schmecken bitter, jedoch weniger als Strychnin (Schützenberger, Ann. 108, 349).

Beim Zerreiben des Strychnins mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure entsteht eine farblose Lösung, die auf Zusatz einer Spur Bleisuperoxyd prachtvoll blau, dann rasch violett, roth und endlich gelb wird (Marchand, Ann. 48, 243). Diese zur Erkennung des Strychnins ausgezeichnete Reaction tritt nach anderen Chemikern auch ein, wenn statt Bleisuperoxyd andere oxydirende Substanzen — Braunstein, chromsaures Kalium, Kaliumeisencyanid u. s. w. — angewandt werden.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter allmäligem Zusatz von Bleisuperoxyd verwandelt sich das Strychnin in einen in Al-

kohol und kochendem Wasser kaum, in Aether und Alkalien dagegen löslichen Körper.

Nach Rousseau (Journ. de Chim. méd. [2.] 10, 1) entsteht eine in farblosen Nadeln anschiessende Säure, die Strychninsäure, wenn 3 Th. Strychnin mit 1 Th. chlorsaurem Kalium und wenig Wasser zum Brei angerührt, wenig concentrirte Schwefelsäure hinzugefügt und dann erhitzt wird; aus dem mit heissem Wasser bereiteten Auszug setzt sich in der Regel zuerst etwas schwefelsaures Strychnin, dann beim Eindampfen die Strychninsäure ab; sie schmeckt zugleich sauer und bitter, ist leicht in Wasser, wenig in Weingeist löslich, nicht ohne Zersetzung flüchtig und bildet mit mehreren Metallen krystallisirbare Salze.

Chlor scheidet selbst aus der verdünntesten Lösung eines Strychninsalzes eine weisse, schaumige Masse ab, die in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich ist, in feinen Nadeln krystallisirt, bei 150° verkohlt und mit Säuren keine Verbindungen eingeht (Pelletier, Ann. 29, 48). Vielleicht ist diese Substanz Trichlorstrychnin, $\text{€}_{21}H_{19}Cl_3N_2\Theta_2$, wofür die Analyse einigermassen spricht (Gerhardt). — Wird Chlor durch die heisse Lösung des salzsauren Strychnins geleitet, so färbt sie sich roth und setzt eine harzige Substanz ab, während aus dem Filtrat Ammoniak Chlorstrychnin, $\text{€}_{21}H_{21}ClN_2\Theta_2$, fällt; das schwefelsaure Salz, $2\,\text{€}_{21}H_{21}Cl_2N_2\Theta_2, \text{S}H_2\Theta_4 + 7\,H_2\Theta$, krystallisirt und ist so giftig, wie das Strychninsalz (Laurent, Ann. 69, 14). — Brom verhält sich ebenso gegen eine Lösung des salzsauren Strychnins; das Bromstrychnin krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, das salzsaure Salz in seideglänzenden Schuppen (Laurent l. c.).

Beim Zusammenreiben des Strychnins mit seinem halben Gewicht Jod und wenig Wasser entsteht jodwasserstoffsaures Strychnin und Jodstrychnin, $4\,\text{€}_{21}H_{22}N_2\Theta_2, 6\,J$, welches, nachdem das Strychninsalz mit heissem Wasser entfernt ist, aus kochendem Weingeist umkrystallisirt wird. Es bildet gelbe, dem Musivgold ähnliche Blättchen, ist unlöslich in Wasser und Aether, löslich in heissem Weingeist, zersetzt sich beim Erhitzen, wird von verdünnten Säuren und Alkalien in der Kälte nicht verändert, in der Wärme in Jod und Strychnin zerlegt und die alkoholische Lösung giebt mit salpetersaurem Silber sogleich einen Niederschlag von Jodsilber (Pelletier, Ann. 22, 114. Regnault, Ann. 29, 61). — Aus der Lösung des Strychnins in Weingeist scheidet Jodtinctur beim Erhitzen Jodstrychnin ab: $2\,\text{€}_{21}N_{22}N_2\Theta_2, 6\,J$ (?) (Herapath, Centralbl. 1856, 32).

Das Strychnin verwandelt sich bei gelindem Erhitzen mit Kalihydrat in eine rothe, in Wasser theilweise lösliche Masse und aus der wässrigen Lösung scheiden Säuren gelbe, in Wasser, Aether und kaltem Alkohol unlösliche, in heissem Alkohol lösliche Flocken ab. — Bei der Destillation mit Kalihydrat tritt Chinolin in geringer Menge auf.

Die Strychninsalze sind meistens krystallisirbar. Ihre Lösungen werden von Chlor getrübt und geben bei nicht zu starker Verdünnung mit sulfocyansaurem Kalium einen krystallinischen Niederschlag von sulfocyansaurem Strychnin. Die meisten sind von Nicholson und Abel (Ann. 71, 79) untersucht.

Salzsaures Strychnin, $2(C_{21}H_{22}N_2O_2, HCl) + 3H_2O$. Warzenförmig vereinigte Nadeln. Platinchlorid fällt aus der Lösung eine hellgelbe Verbindung, $C_{21}H_{22}N_2O_2, HCl, PtCl_2$; Sublimat einen aus Alkohol krystallisirenden Niederschlag, $C_{21}H_{22}N_2O_2, HCl, 2HgCl$.

Die weingeistige Strychninlösung giebt mit weingeistiger Sublimatlösung einen krystallinischen Niederschlag, $C_{21}H_{22}N_2O_2, 2HgCl$, der in Salzsäure gelöst Krystalle der vorigen Verbindung, aus schwefelsaurer Lösung Krystalle $2C_{21}H_{22}N_2O_2, SH_2O_4, 4HgCl$ liefert.

Salpetersaures Strychnin, $C_{21}H_{22}N_2O_2, NHO_3$. Büschelförmig vereinigte Nadeln, nicht in Aether, wenig in Alkohol und kaltem Wasser, mehr in heissem Wasser löslich. — Salpetersaures Silber bringt in der alkoholischen Lösung einen krystallinischen Niederschlag hervor: $C_{21}H_{22}N_2O_2, NAgO_3$.

Sulfocyansaures Strychnin, $C_{21}H_{22}N_2O_2, CyHS$. Krystallinischer Niederschlag, der in kaltem Wasser fast unlöslich ist, sich bei 70° löst und wieder in seideglänzenden Nadeln krystallisirt.

Schwefelsaures Strychnin. Neutrales, $2C_{21}H_{22}N_2O_2, SH_2O_4 + 7H_2O$. Kleine, in weniger als 10 Th. Wasser lösliche Prismen. — Saures, $C_{21}H_{22}N_2O_2, SH_2O_4$. Lange Nadeln.

Methylstrychnin. — Das Jodür, $C_{21}H_{22}(CH_3)N_2O_2J$, bildet sich unter lebhafter Einwirkung aus Strychnin und Jodmethyl, krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, löst sich in 212 Th. kaltem, sehr leicht in kochendem Wasser, giebt mit Silberoxyd Jodsilber und eine anfangs farblose, bald violett und roth, beim Abdampfen olivengrün werdende Flüssigkeit, welche einen schwarzen, harzigen Körper hinterlässt. Das aus dem schwefelsauren Salze mit Barytwasser abgeschiedene Methylstrychnin krystallisirt aus heissem Wasser in langen, gelb gefärbten Nadeln, die sich an der Luft nicht verändern, sich leicht in Wasser und Alkohol, wenig in Aether lösen, nicht bitter schmecken und nicht giftig wirken und deren Lösung die meisten Metalloxyde aus ihren Lösungen fällt. — Das Chlorür, $C_{21}H_{22}(CH_3)N_2O_2Cl$, krystallisirt in langen Prismen und giebt mit Platinchlorid eine in Aether unlösliche hellgelbe Verbindung, $C_{21}H_{22}(CH_3)N_2O_2Cl, PtCl_2$. Das salpetersaure Methylstrychnin, $C_{21}H_{22}(CH_3)N_2O_2, NO_3$, bildet in Alkohol und kaltem Wasser schwer lösliche verfilzte Nadeln (Stahlschmidt, Jahresber. 1859, 395).

Aethylstrychnin. — Das Jodür, $C_{21}H_{22}(C_2H_5)N_2O_2J$, bildet sich rasch bei Einwirkung des Jodäthyls auf Strychnin und noch rascher, wenn Strychnin mit Weingeist und Jodäthyl auf 100° erhitzt wird; es ist ein schweres, krystallinisches Pulver, das in 170 Th. kaltem, in 50 bis 60 Th. kochendem Wasser löslich ist und daraus in seideglänzenden Nadeln anschiesst. Durch Alkalien wird das Salz nicht zersetzt; feuchtes Silberoxyd scheidet Jodsilber ab und die purpurrothe Lösung lässt beim Verdunsten einen krystallinischen Rückstand, der sich in heissem absolutem Weingeist löst und daraus farblose kleine Prismen von Aethylstrychninhydrat absetzt. Es zersetzt sich bei 100°, löst sich mit purpurrother Farbe, schmeckt bitter und reagirt sehr alkalisch, giebt mit Schwefelsäure und Bleisuperoxyd die Strychninreaction, liefert mit den Säuren meistens krystallisirende Salze und liefert mit Jodäthyl bei 100° Aethylstrychninjodür und ein anderes basisches Product (How, Ann. 92, 338).

Amylstrychnin. — Chloramyl wirkt ähnlich, aber langsamer auf Strychnin; das Amylstrychninchlorür, $C_{21}H_{22}(C_5H_{11})N_2O_2Cl$, krystallisirt aus der wässrigen Lösung in dicken, farblosen Prismen, die 4 Mol. Krystallwasser enthalten, wird nicht durch Alkalien zersetzt und giebt mit Silberoxyd Jodsilber und eine purpurrothe Flüssigkeit (How l. c.).

Benzostrychnid, $C_{21}H_{21}(C_7H_5O)N_2O_2$, entsteht zugleich mit salzsaurem Strychnin bei Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Strychnin, und ist eine feste, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht lösliche, in Säuren unlösliche Substanz, die wenig bitter schmeckt, unter 100° erweicht, etwas über 100° zu einer harzigen Masse schmilzt, und beim Erkalten krystallinisch erstarrt (Schützenberger, Ann. 108, 353).

§. 621. Brucin, $C_{23}H_{26}N_2O_4 + 4H_2O$. — Um es aus den Mutterlaugen zu gewinnen, aus welchen das Strychnin (siehe dieses) krystallisirt ist, vermischt man sie mit Oxalsäure, wäscht die beim Verdunsten erhaltenen Krystalle von oxalsaurem Brucin mit kaltem absolutem Alkohol, zerlegt sie dann mit Kalk und reinigt das abgeschiedene Brucin durch Umkrystallisiren aus Weingeist. — In der falschen Angusturarinde scheint nur Brucin, kein Strychnin enthalten zu sein; der mit heissem Wasser bereitete Auszug soll nach Zusatz von Oxalsäure beim Verdunsten nur oxalsaures Brucin liefern, das mit kaltem absolutem Alkohol gewaschen und mit Kalk zersetzt wird (Thénard).

Bei langsamem Verdunsten der Lösung in wässrigem Alkohol wird das Brucin in ziemlich grossen Prismen, aus heisser, wässriger Lösung in blättrigen Krystallen erhalten, die an der Luft verwittern, etwas über 100° in ihrem Krystallwasser schmelzen, sich in 500 Th. kochendem und 850 Th. kaltem Wasser, nicht in Aether und den fetten Oelen, wenig in den flüchtigen Oelen, leicht in Alkohol lösen; die weingeistige Lösung lenkt die Polarisationsebene nach links ab: $[\alpha] = -61°,27$. Concentrirte Schwefelsäure färbt das Brucin erst rosa, dann gelb und grüngelb.

Bei der Destillation mit Braunstein oder chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure oder mit Quecksilberoxyd oder Bleisuperoxyd tritt Holzgeist auf (Baumert, Ann. 70, 339. Merck, ibid.).

Mit Salpetersäure färbt sich das Brucin roth und entwickelt beim Erwärmen Salpetersäure-Methyläther und Kohlensäure, während im Rückstande Kakothelin und Oxalsäure bleiben:

$$\underset{\text{Brucin.}}{C_{23}H_{26}N_2O_4} + 5NHO_3 = \underset{\text{Kakothelin.}}{C_{20}H_{22}(NO_2)_2N_2O_5} + \underset{\text{Salpetrigsäure-Methyläther.}}{CH_3NO_2} + \underset{\text{Oxalsäure.}}{C_2H_2O_4}$$

$$+ 2NO + 2H_2O$$

(Strecker, Ann. 91, 76. — Gerhardt [Compt. rend. 19] glaubte bei dieser Reaction Salpetrigsäure-Aethyläther erhalten zu haben, was Laurent [Compt. rend. 22, 633] bestätigte, während Liebig [Ann. 57, 94] bei derselben Metamorphose eine bei 70° bis 75° siedende, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit erhielt und Rosengarten [Ann. 65, 111] dabei ein Gas bekam, welches kein reiner Salpetersäureäther war).

Die rothe Färbung des Brucins bei Einwirkung der Salpetersäure verwandelt sich auf Zusatz von Zinnchlorür in Violett. Chlor trübt die Brucinlösung anfangs nicht, färbt sie aber gelb und zuletzt roth

und Ammoniak fällt dann eine flockige, nach dem Waschen und Trocknen harzige Substanz, die nicht krystallisirt und nicht mehr giftig wirkt; bei sehr lange dauerndem Einleiten von Chlor in eine Brucinlösung scheiden sich gelbliche Flocken in geringer Menge ab (Pelletier, Ann. 29, 53).

Eine weingeistige Bromlösung bringt in einer wässrigen Lösung des schwefelsauren Brucins einen harzigen Niederschlag hervor und wenn etwa ein Drittel des Brucins in dieser Form abgeschieden ist, fällt Ammoniak aus der abgegossenen Flüssigkeit Brombrucin, $C_{23}H_{25}BrN_2O_4$, das aus der Lösung in heissem verdünntem Weingeist in schwach braun gefärbten Nadeln krystallisirt und durch Salpetersäure nicht roth gefärbt wird (Laurent, Ann. 69, 15).

Wird in eine alkoholische Brucinlösung Jodtinctur, aber nicht im Ueberschuss gegossen, so entsteht ein orangefarbener Niederschlag, $4C_{23}H_{26}N_2O_4,6J$ (?); setzt man aber die Jodtinctur im Ueberschuss hinzu oder reibt Brucin mit Jod und Wasser zusammen und kocht die harzige Masse mit Weingeist aus, so scheidet dieser ein braunes Pulver ab, $2C_{23}H_{26}N_2O_4,6J$, das in der Wärme mit verdünnten Säuren Jod entwickelt und ein Brucinsalz bildet (Pelletier, Ann. 22, 121. Regnault, Ann. 29, 61).

Das Brucin wirkt weniger giftig als das Strychnin.

Die Salze des Brucins sind meistens krystallisirbar und färben sich mit concentrirter Salpetersäure, wie das Brucin selbst, roth.

Salzsaures Brucin, $C_{23}H_{26}N_2O_4,HCl$. Kleine Prismen, deren Lösung mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag, $C_{23}H_{26}N_2O_4,HCl,PtCl_2$, liefert. Die weingeistige Lösung mit einer gleichen Sublimatlösung vermischt bildet einen Krystallbrei, der aus der Lösung in heissem, salzsäurehaltigem Weingeist Nadeln absetzt: $C_{23}H_{26}N_2O_4,HCl,2HgCl$.

Salpetersaures Brucin, $C_{23}H_{26}N_2O_4,NHO_3 + 2H_2O$. Farblose, vierseitige Prismen.

Schwefelsaures Brucin. Neutrales, $2C_{23}H_{26}N_2O_4,SH_2O_4 + 7H_2O$. Lange, leicht in Wasser, wenig in Alkohol lösliche Nadeln. Aus der Lösung desselben in verdünnter Schwefelsäure krystallisirt ein saures Salz.

Sulfocyansaures Brucin, $C_{23}H_{26}N_2O_4,CyHS$. Es setzt sich beim Vermischen einer weingeistigen Brucinlösung mit einer gleichen Lösung der Sulfocyansäure in farblosen, in Wasser ziemlich löslichen Blättchen ab.

Methylbrucin. — Brucin verwandelt sich mit Jodmethyl unter Wärmeentwickelung in Methylbrucinjodür, $C_{23}H_{26}(CH_3)N_2O_4J + 8H_2O$, das aus heissem Wasser in glänzenden Blättchen krystallisirt. Bei Zerlegung mit Silberoxyd entsteht eine Lösung der freien Base, welche anfangs farblos ist, bald violett und beim Abdampfen roth wird und einen dunkel gefärbten, nicht krystallisirbaren Syrup hinterlässt, welcher eine vom Methylbrucin verschiedene Base zu enthalten scheint. — Methylbrucinchlorür, $C_{23}H_{26}(CH_3)N_2O_4Cl + 5H_2O$, bildet kleine, glänzende, in Wasser und Weingeist lösliche Krystalle und giebt mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag, $C_{23}H_{26}(CH_3)N_2O_4Cl,PtCl_2$, der nicht in Aether, leicht in Wasser und Weingeist löslich ist und daraus in Nadeln krystallisirt. — Das Methylbrucin wirkt nicht giftig (Stahlschmidt, Jahresbericht 1859, 398).

Aethylbrucin. — Beim Vermischen der alkoholischen Lösung des Brucins mit Jodäthyl scheiden sich kleine, in Wasser unlösliche, in heissem Alkohol leicht lösliche Krystalle des Aethylbrucinjodürs ab, $Є_{23}H_{26}(Є_2H_5)N_2Θ_4J$, welches von Kali nicht zerlegt wird, mit Silberoxyd in Wasser, Weingeist und Aether leicht lösliches Aethylbrucin liefert. In fester Form lässt es sich nicht rein darstellen, da die Lösung sich beim Abdampfen färbt; mit Salpetersäure giebt es die Brucinreaction. — Das Chlorür vereinigt sich mit Platinchlorid zu einer goldgelben, aus kochendem Wasser krystallisirenden Verbindung:

$$Є_{23}H_{26}(Є_2H_5)N_2Θ_4Cl, PtCl_2$$

(Gunning, Jahresber. 1856, 546).

Vinylbrucin. — Bei 100° löst sich das Brucin rasch in Aethylenbromür (Elaylbromür) zu einer klaren Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt und aus heisser, wässriger Lösung garbenförmig gruppirte, perlmutterglänzende Blättchen von der Zusammensetzung $Є_{23}H_{26}(Є_2H_4Br)N_2Θ_4Br + 3H_2Θ$ liefert; sie sind leicht in heissem Wasser, schwer in absolutem Alkohol, nicht in Aether löslich, die Lösung wird von Alkalien nicht gefällt, giebt mit Silberlösung einen Niederschlag von Bromsilber, der die Hälfte des ganzen Bromgehaltes enthält, beim Erhitzen mit frisch gefälltem Silberoxyd dagegen alles Brom als Bromsilber ab. — Wird das Bromür mit salpetersaurem Silber gefällt, das Filtrat mit Salzsäure vom überschüssigen Silber befreit und mit Platinchlorid vermischt, so entsteht ein gelber, flockiger, nach einiger Zeit krystallinisch werdender Niederschlag, $Є_{23}H_{26}(Є_2H_4Br)N_2Θ_4Cl, PtCl_2$.

Bei Zersetzung des Bromürs in heisser, wässriger Lösung mit Silberoxyd entsteht eine stark alkalisch reagirende Flüssigkeit, die beim Abdampfen einen braunen, zähen Rückstand, das Oxydhydrat des Vinylbrucins, $\left.\begin{matrix}Є_{23}H_{26}(Є_2H_3)N_2Θ_4\\ H\end{matrix}\right\}Θ$, hinterlässt. — Nach der Neutralisation mit Salzsäure fällt Platinchlorid eine citronengelbe Verbindung:

$$Є_{23}H_{26}(Є_2H_3)N_2Θ_4Cl, PtCl_2$$

und beim Verdunsten mit verdünnter Schwefelsäure setzen sich grosse, durchsichtige, an der Luft zerfallende Krystalle ab, $Є_{23}H_{26}(Є_2H_3)N_2Θ_4, \overline{S}HΘ_4 + 3H_2Θ$ (Schad, Ann. 118, 207).

Kakothelin, $Є_{20}H_{22}(NΘ_2)_2N_2Θ_5$ (Laurent, Strecker l. c.). — Sobald die Entwickelung von Salpetrigsäure-Methyläther aus Brucin nach dem Uebergiessen mit Salpetersäure aufgehört hat, fällt Wasser orangegelbe Flocken in reichlicher Menge; sie krystallisiren aus verdünnter Salpetersäure oder Salzsäure in gelben Blättchen, die nach dem Waschen mit Wasser keine Säure enthalten, sind nicht in Aether, kaum in kochendem Wasser und Alkohol löslich und zersetzen sich beim Erhitzen mit Heftigkeit. — Die Lösung des Kakothelins in starker Salzsäure setzt nach dem Vermischen mit Platinchlorid voluminöse, gelbe Krystallnadeln — $Є_{20}H_{22}(NΘ_2)_2N_2Θ, HCl, PtCl_2$ — ab, die beim Waschen mit Wasser oder Aetherweingeist nicht zersetzt werden.

Das Kakothelin löst sich in Alkalien mit gelber Farbe, die beim Erwärmen in Grün und Braun übergeht; die ammoniakalische Lösung giebt mit salpetersaurem Silber oder essigsaurem Blei gelbe, flockige Niederschläge von wechselnder Zusammensetzung.

Beim Kochen des Kakothelins mit Wasser und kohlensaurem Barium entweicht Kohlensäure und die tief braun gefärbte Lösung setzt beim Erkalten oder reichlicher auf Zusatz von Alkohol ein braunes, unkrystallinisches Pulver ab, das sich in Wasser wieder mit brauner Farbe löst und $C_{20}H_{22}(NO_2)_2N_2O_5, BaHO + 3H_2O$ zusammengesetzt ist.

§. 622. Igasurin. — Von Desnoix 1854 (Centralbl. 1854, 654) in den Krähenaugen gefunden. Nach Schützenberger (Ann. 108, 348) ist es ein Gemenge verschiedener Basen, die mittelst fractionirter Krystallisation getrennt werden können:

Igasurin a, $C_{22}H_{26}N_2O_4 + 3H_2O$; sehr wenig löslich.
„ b, $C_{18}H_{24}N_2O_7 + 3H_2O$; wenig löslich.
„ c, $C_{18}H_{24}N_2O_4 + 3H_2O$; ziemlich löslich.
„ d, $C_{17}H_{32}N_2O_8 + 3H_2O$; ziemlich löslich.
„ e, $C_{18}H_{26}N_2O_4 + 3H_2O$.
„ f, $C_{21}H_{30}N_2O_4 + 3$ oder $4H_2O$; ziemlich löslich.
„ g, $C_{21}H_{28}N_2O_6 + 3H_2O$; sehr wenig löslich.
„ h, $C_{21}H_{26}N_2O_6 + 3H_2O$; ziemlich löslich.
„ i, $C_{20}H_{26}N_2O_7 + 3H_2O$; ziemlich löslich.

Alle diese Basen sind farblos, schmecken anhaltend bitter, wirken fast so giftig wie Strychnin, krystallisiren in durchsichtigen Nadeln oder perlmutterglänzenden Büscheln, geben mit Salpetersäure die rothe Färbung wie Brucin, verlieren das Krystallwasser bei 100° ohne in ihrem Krystallwasser zu schmelzen; einige erweichen, zwei nehmen vorübergehend harzartigen Zustand an. Das fIgasurin soll mit salpetriger Säure ein Oxydationsproduct $C_{21}H_{30}N_2O_9 + 4H_2O$ geben, welches in farblosen Nadeln krystallisirt, bei 100° im Krystallwasser schmilzt und mit Salpetersäure eine rothe Färbung giebt.

Desnoix erhielt das Igasurin aus den vom Strychnin und Brucin gewonnenen Mutterlaugen (Brechnüsseauszug in der Siedhitze mit Kalk gefällt), welche es nach der Concentration in einigen Tagen krystallinisch absetzten; es wird in verdünnter Salzsäure gelöst, mit Thierkohle entfärbt, aus der Lösung wieder mit Ammoniak gefällt und endlich aus Weingeist umkrystallisirt.

Das Igasurin krystallisirt in farblosen, seideglänzenden Prismen, die sich in 200 Th. kochendem Wasser, leicht in Alkohol, Chloroform, den flüchtigen Oelen, wenig in Aether lösen, in alkoholischer Lösung die Polarisationsebene nach links ablenken, stark bitter schmecken und giftig wirken und beim Erhitzen erst im Krystallwasser schmelzen und sich dann zersetzen. — Concentrirte Schwefelsäure färbt es zuerst rosa, dann gelb, zuletzt grün; concentrirte Salpetersäure färbt es roth und auf Zusatz von Zinnchlorür geht die Farbe in Violett über. — Chlor färbt die salzsaure Lösung roth, dann gelb, bringt einen pulverigen Niederschlag hervor, der sich beim Umschütteln wieder löst. Eine Lösung von Jod in Jodkalium färbt die Igasurinlösung rothbraun.

Die Salze des Igasurins sind meist krystallisirbar und löslich; Alkalien fällen aus den Lösungen die Basis, welche sich im Ueberschuss des Fällungsmittels wieder löst.

Salzsaures Igasurin. Farblose Krystalle, in 2 Th. kochendem und 4 Th. kaltem Wasser löslich. — Salpetersaures Igasurin. Leicht lösliche, farblose Krystalle. — Schwefelsaures Igasurin. In 4 Th. kochendem und 10 Th. kaltem Wasser lösliche, seideglänzende Krystalle.

§. 623. Veratrin, $C_{32}H_{52}N_2O_8$. — Es findet sich im Sabadillsamen (Veratrum sabadilla) und in der weissen Niesswurzel (Veratrum album) und wurde 1818 fast gleichzeitig von Meissner und Pelletier und Caventou entdeckt; jedoch erst 1855 von Merck (Ann. 95, 200) krystallisirt dargestellt. — Gepulverter Sabadillsamen wird mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, der Auszug zur Syrupsconsistenz verdunstet und so lange mit Salzsäure vermischt, als sich noch ein Niederschlag bildet; das Filtrat wird mit Kalk gefällt, der Niederschlag mit kochendem Weingeist behandelt, die weingeistige Lösung verdunstet, der Rückstand in verdünnter Essigsäure gelöst, mit Ammoniak das Veratrin gefällt und wieder in Aether gelöst. Aus dieser Lösung scheidet es sich nur als krystallinisches Pulver ab, wird aber theilweise in Krystallen gewonnen, wenn man die Lösung in verdünntem Weingeist im Wasserbade in gelinder Wärme verdunstet, wobei sich ein krystallinisches Pulver und ein Harz absetzen, welches letzteres durch Waschen mit kaltem Weingeist entfernt und darauf das Krystallpulver in möglichst wenig starkem Weingeist gelöst wird, aus welchem beim freiwilligen Verdunsten zuweilen $\frac{1}{2}$ Zoll grosse Krystalle anschiessen. — Vollkommen durchsichtige, rhombische Prismen, die an der Luft verwittern und weiss werden, sich leicht in Weingeist und Aether, nicht in kochendem Wasser lösen, darin aber trübe werden und ihre Form verlieren ohne zu schmelzen und beim Erhitzen für sich schmelzen. Mit concentrirter Schwefelsäure färben sie sich erst gelb, dann carminroth; mit concentrirter Salpetersäure entsteht eine dunkelviolette Lösung, auf deren Oberfläche sich Oeltropfen bilden. — Das Veratrin wirkt sehr giftig und die geringste Menge in die Nase gebracht erregt heftiges Niesen. Es reagirt alkalisch und bildet mit den Säuren neutrale Salze. — Salzsaures Veratrin und schwefelsaures Veratrin, $2C_{32}H_{52}N_2O_8, SH_2O_4$, trocknen zu gummiartigen Massen ein (Merck; krystallisiren in Nadeln Couerbe, Ann. 9, 112). — Platinchlorid bringt in der Lösung des salzsauren Salzes einen gelben, krystallinischen Niederschlag hervor. — Goldchlorid erzeugt ebenfalls einen Niederschlag, der aus heissem Weingeist in gelben, seideglänzenden, feinen Krystallen anschiesst: $C_{32}H_{52}N_2O_8, HCl, AuCl_3$.

Jervin, $C_{30}H_{46}N_2O_3 + 2H_2O$. — Es kommt mit dem Veratrin in der weissen Niesswurzel vor, wurde 1837 von Simon (Ann. 24, 214) entdeckt und von Will (Ann. 35, 116) analysirt. — Der weingeistige Extract der Wurzel wird mit Salzsäure behandelt, der Auszug mit kohlensaurem Natrium versetzt, der Niederschlag in Weingeist gelöst, die Lösung mit Kohle entfärbt, der Weingeist abdestillirt und der sich abscheidende Krystallbrei von Jervin abgepresst; zur Gewinnung des noch in der abgepressten Flüssigkeit enthaltenen Jervins wird diese zur Trockne gebracht und mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, welche das Veratrin löst und mit dem Jervin eine schwer lösliche Verbindung bildet.

Das Jervin ist farblos, krystallinisch, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, schmilzt beim Erhitzen und zersetzt sich über 200°. — Salzsaures, salpetersaures und schwefelsaures Jervin sind wenig löslich in Wasser. — Platinchlorid fällt aus der weingeistigen Lösung des salzsauren Jervins hellgelbe Flocken.

Berberin, $C_{21}H_{19}NO_5$ ($C_{22}H_{19}NO_5$, Stass). — Es wurde 1837 von Buchner (Ann. 24, 228) in der Wurzel von Berberis vulgaris (in den Blüthen dieser Pflanze von Ferrein), darauf von Bödeker (Ann. 66, 384; 69, 40) in der Wurzel von Cocculus palmatus (Columbowurzel), von Perrins (Ann. 83, 276) im Holze von Meni-

spermum fenestratum (Columboholz von Ceylon) und von Stenhouse (Ann. 95, 108) in einer gelben Rinde von Abeocouta in Westafrika (nach Daniel [Jahresber. 1858, 375] von Caelocline polycarpa stammend) entdeckt; untersucht wurde es noch von Fleitmann (Ann. 59, 160) und Henry (Ann. 115, 132). — Die Berberiswurzel wird mit heissem Wasser ausgezogen, der Auszug verdunstet, mit heissem Weingeist behandelt, filtrirt, die grösste Menge des Alkohols abdestillirt und die Lösung an einem kühlen Orte sich selbst überlassen; das anschiessende Berberin wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder Weingeist gereinigt. Die Ausbeute beträgt 1,3 Proc. der Wurzel. — Feine, gelbe Nadeln, die bei 100° das Krystallwasser verlieren ($5H_2Ө$), bei 120° schmelzen, bei stärkerem Erhitzen gelbe, eigenthümlich riechende Dämpfe entwickeln, welche sich zu einem festen, in Weingeist leicht, in Wasser nicht löslichen Körper condensiren, während Kohle zurückbleibt.

Das Berberin ist in Wasser und Weingeist in der Kälte wenig, in der Wärme leicht, in Aether nicht löslich. Bei mehrtägigem Erhitzen des Berberins mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 200° krystallisirt es nicht mehr, sondern die dunkelbraune Lösung setzt bei freiwilligem Verdunsten eine im auffallenden Lichte roth, im durchfallenden Lichte grün erscheinende Schicht ab; Wasser löst den Körper wenig, Säuren lösen ihn mit schöner Purpurfarbe, welche von Alkalien in Grün verwandelt wird (Hlasiwetz, Ann. 115, 45). — Kalilauge scheidet das Berberin aus seinen Lösungen in der Siedhitze aus, Ammoniak färbt es gelbbraun, löst es aber nicht reichlicher als Wasser, beim Destilliren mit Kalkmilch oder Bleioxydhydrat liefert es eine eigenthümlich riechende, ölige Base. Chlor färbt die Berberinlösung erst braun, dann hellorange und später scheiden sich gelbliche, nicht krystallinische Klumpen ab. Bromwasser färbt die wässrige Berberinlösung roth, scheidet bromwasserstoffsaures Berberin ab und Ammoniak fällt aus der Mutterlauge eine schwarze, harzige Substanz. — Beim Erhitzen einer Lösung des salzsauren Berberins unter Zusatz concentrirter Salpetersäure färbt sich die Flüssigkeit intensiv roth und scheidet salpetersaures Berberin ab, welches sich bei fortgesetztem Erhitzen zersetzt und beim Abdampfen der Flüssigkeit im Wasserbade warzenförmige, in Wasser und Alkohol wenig lösliche Krystalle, Oxalsäure und durch Wasser fällbares Harz liefert.

Das Berberin bildet mit den meisten Säuren schwer lösliche Salze.

Salzsaures Berberin, $Є_{21}H_{19}NӨ_5, HCl + 2H_2Ө$. Ziemlich leicht lösliche, gelbe, feine Nadeln. Mehrfach-Schwefelammonium bringt in der Lösung des salzsauren Berberins einen braunrothen, unangenehm riechenden Niederschlag hervor, der mit Salzsäure keinen Schwefelwasserstoff entwickelt, aber dann nach kurzer Zeit gelbrothe Krystalle abscheidet. — Platinchlorid fällt eine gelbe, in Wasser fast unlösliche Verbindung: $Є_{21}H_{19}NӨ_5, HCl, PtCl_2$. — Salpetersaures Berberin, $Є_{21}H_{19}NӨ_5, NHӨ_3$. In kaltem Wasser wenig lösliche, gelbe Krystalle. — Schwefelsaures Berberin. Saures, $Є_{21}H_{19}NӨ_5, SH_2Ө_4$. Feine, gelbe Krystalle. — Oxalsaures Berberin. Saures, $Є_{21}H_{19}NӨ_5, Є_2H_2Ө_4$. Krystallinischer Niederschlag, aus der Lösung in heissem Wasser in bräunlichen, rundlichen kleinen Warzen anschiessend. — Blausaures Berberin,

$$Є_{21}H_{19}NӨ_5, HCy.$$

Cyankalium färbt die Lösung des salzsauren Berberins dunkelroth und fällt einen

schmutzig gelben, flockigen Niederschlag, der aus heissem Weingeist in bräunlichgelben, rhombischen Blättchen anschiesst. Verdünnte Salpetersäure färbt es roth, concentrirte Salpetersäure bildet eine dunkelrothe, in Wasser und Alkohol ziemlich lösliche und daraus in rothen, mikroskopischen Nadeln anschiessende Substanz (nach Henry blausaures Nitroberberin: $C_{21}H_{18}(NO_2)NO_5, HCy$).

Das Berberin verwandelt sich in alkoholischer Lösung beim Kochen mit Jodäthyl in hellgelbe Nadeln, die wenig in kaltem, mehr in heissem Wasser, sehr wenig in Alkohol löslich sind und Aethylberberinjodür, $C_{21}H_{19}(C_2H_5)NO_5J$, zu sein scheinen. Chloramyl wirkt nicht auf Berberin ein; beim Erhitzen mit Jodamyl entsteht jodwasserstoffsaures Berberin (Henry).

Oxyacanthin, $C_{16}H_{23}NO_6$ (?). — Nach Polex (Arch. d. Pharm. 6, 265) kommt es, zugleich mit dem Berberin, in der Berberiswurzel vor. Später wurde es noch von Wacker (Centralbl. 1861, 321) untersucht. — Die Wurzel wird mit Weingeist ausgezogen, nach Zusatz von etwas Wasser der Weingeist abdestillirt, das sich abscheidende Harz entfernt und die Flüssigkeit zur Krystallisation gebracht; die von dem herauskrystallisirenden Berberin getrennte Mutterlauge giebt auf Zusatz von kohlensaurem Natrium einen das Oxyacanthin enthaltenden harzigen Niederschlag, der mit verdünnter Salzsäure ausgezogen, aus dem Filtrat mit Ammoniak gefällt, getrocknet und wieder in Aether gelöst wird; beim Verdunsten des Aethers bei gewöhnlicher Temperatur bleibt ein Extract, den man mit verdünnter Salzsäure behandelt und die salzsaure Lösung nach dem Verdünnen mit Wasser abermals mit Ammoniak fällt; der jetzt schon ziemlich weisse Niederschlag von Oxyacanthin wird in das salzsaure Salz übergeführt, das man durch Krystallisation reinigt und dann mit Ammoniak zersetzt. — Das gefällte Oxyacanthin ist ein weisses, aus amorphen Kügelchen bestehendes Pulver; beim Uebergiessen mit weniger Aether oder starkem Weingeist, als zur Lösung erforderlich, scheidet es sich beim freiwilligen Verdunsten der Lösung in feinen, farblosen Nadeln ab; im Sonnenlichte wird es gelb, giebt aber nach der Lösung in Säuren mit Ammoniak wieder einen weissen Niederschlag; in der Kälte löst es sich in 30 Th. Weingeist von 90 Proc. und in 125 Th. Aether, in der Siedhitze in 1 Th. Alkohol und 4 Th. Aether, Chloroform, fette und flüchtige Oele lösen es in jedem Verhältniss; es verliert beim Erhitzen (3,1 Proc.) Krystallwasser, schmilzt bei 139^0 schäumt in höherer Temperatur und zersetzt sich dabei vollständig. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelblicher, concentrirte Salpetersäure mit bräunlichgelber Farbe; aus Jodsäure scheidet es Jod ab. — Das Oxyacanthin schmeckt rein bitter, reagirt alkalisch und bildet krystallisirende Salze, aus deren Lösungen Alkalien es fällen, im Ueberschuss zugefügt es wieder lösen.

Salzsaures Oxyacanthin, $C_{16}H_{23}NO_6, HCl + 2H_2O$ (?). Weisse, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Warzen, deren Lösung mit Platinchlorid, Goldchlorid und Sublimat Niederschläge giebt. — Das salpetersaure Oxyacanthin, $C_{16}H_{23}NO_6, NHO_3 + H_2O$ (?), und schwefelsaure Oxyacanthin, $2C_{16}H_{23}NO_6, SH_2O_4$ (?), krystallisiren ebenfalls in Nadeln und Warzen.

Bebeerin, $C_{19}H_{21}NO_3$. — Von Rodie wurde 1834 die fiebervertreibende Eigenschaft der Rinde eines in brittisch Guiana einheimischen Baumes — Nectandra Rodiei — entdeckt und daraus von Maclagan (Ann. 48, 106) ein Alkaloid Bebeerin abgeschieden, das von ihm

und Tilley (Ann. 55, 105) und Planta (Ann. 77, 333) näher untersucht wurde. — Die Rinde wird mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgekocht, der Auszug verdampft, filtrirt, mit Ammoniak vermischt und der Niederschlag nach dem Auswaschen und Trocknen im Wasserbade mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen. Die Lösung wird mit Thierkohle entfärbt, daraus mit Ammoniak ein Gemenge von Bebeerin und einem anderen Alkaloid, Segeerin, gefällt, welches an wasser- und alkoholfreien Aether nur das Bebeerin abtritt, während Segeerin ungelöst bleibt. Das aus der ätherischen Lösung durch Verdunsten abgeschiedene noch unreine Bebeerin wird in Essigsäure gelöst, das klare Filtrat mit überschüssiger Bleizuckerlösung vermischt und mit Kali ausgefällt, der Niederschlag mit Wasser gewaschen, im Wasserbade getrocknet und mit wasserfreiem Aether ausgezogen, welcher das Bebeerin löst und beim Verdunsten als syrupartigen, gelblichen Rückstand lässt. Dieser Rückstand endlich wird in möglichst wenig absolutem Weingeist gelöst und die Lösung unter Umrühren in kaltes Wasser getropft; es entsteht ein dichter, pulveriger Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Trocknen reines Bebeerin ist. — Farbloses, amorphes Pulver, luftbeständig, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist und Aether, bei 180° schmelzend, sich in höherer Temperatur zersetzend und in der Lösung bitter schmeckend.

Von kochender, verdünnter Salpetersäure wird es in eine gelbe, pulverige Substanz verwandelt, die in vieler Hinsicht der Pikrinsäure gleicht. — Das Bebeerin reagirt stark alkalisch und bildet Salze, die ebenso wenig als das Bebeerin selbst krystallisiren.

Salzsaures Bebeerin ist leicht löslich. Die concentrirte Lösung liefert beim Eintropfen in verdünnte Platinchloridlösung, wobei fortwährend umgeschwenkt wird, einen gelben, pulverigen Niederschlag: $C_{19}H_{21}NO_3,HCl,PtCl_2$.

Segeerin. — Es scheidet sich aus alkoholischer Lösung beim Verdampfen als rothbraune, durchsichtige, harzartige Masse ab, neutralisirt die Säuren und bildet olivenbraune, nicht krystallisirende Salze.

Buxin (Fauré, Berz. Jahresber. 11, 245; Trommsdorff, ibid. 13, 267. Walz, Jahresber. 1860, 548). — Findet sich in Buxus sempervirens. Nach Fauré löst man den Alkoholextract der Rinde in Wasser, kocht mit Magnesia, zieht den getrockneten Niederschlag mit Weingeist aus und lässt die weingeistige Lösung verdunsten; der braune Absatz soll durch Behandeln mit Thierkohle farblos erhalten werden. Es krystallisirt nicht, schmeckt bitter, löst sich nicht in kaltem, etwas mehr in heissem Wasser, leicht in Alkohol, wenig in Aether, giebt mit Säuren Salze, aus deren Lösung Alkalien es gelatinös fällen; das schwefelsaure Salz soll in warzenförmigen Krystallen anschiessen. — Nach Walz kann das Buxin und kein Salz desselben krystallisirt erhalten werden; es soll identisch mit dem Bebeerin und seine Zusammensetzung $C_{19}H_{21}NO_3$ sein.

Atropin, Daturin, $C_{17}H_{23}NO_3$. — Es wurde 1833 von Geiger und Hesse (Ann. 5, 43; 6, 44) und Mein (Ann. 6, 67) entdeckt, von letzterem zuerst krystallisirt erhalten und von Planta (Ann. 74, 246) die Identität des in der Atropa Belladonna vorkommenden Atropins mit dem aus dem Stechapfelsamen (von Datura Stramonium) gewonnenen Daturin dargethan. — Die getrocknete und gepulverte Belladonnawurzel wird mit Weingeist mehrere Tage digerirt, der abgepresste und filtrirte Auszug mit wenig pulverigem Kalkhydrat vermischt, nach 24 Stunden vom Niederschlage filtrirt, mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert, wieder filtrirt, der Weingeist zur Hälfte abdestillirt und nach Zusatz von Wasser in sehr gelinder Wärme verdunstet; die concentrirte Flüssigkeit wird mit kohlensaurem Kalium bis zur Trübung vermischt, der Niederschlag nach einigen Stunden abfiltrirt mit mehr kohlensaurem Kalium vermischt und die bald gerinnende Mischung 24 Stunden sich selbst überlassen, worauf die Masse auf einem Filter und durch Abpressen

möglichst von der Mutterlauge befreit wird. Nach dem Trocknen wird sie zerrieben, mit Wasser ausgewaschen, im fünffachen Gewicht Alkohol gelöst und mit dem fünf- bis sechsfachen Wasser vermischt, worauf die milchige Flüssigkeit nach 12 bis 24 Stunden Atropin in büschelförmigen Krystallen absetzt, die noch einmal aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt werden. — Das frische Kraut der Belladonna wird zu Anfang der Blüthezeit ausgepresst, aus dem Safte durch Erwärmen auf 80° bis 90° das Albumin gefällt, das Filtrat auf 1 Liter mit 4 Gr. Kali und 30 Gr. Chloroform vermischt, das nach einer halben Stunde gesonderte Chloroform abdestillirt, der Rückstand in verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit kohlensaurem Kalium gefällt und der Niederschlag aus Weingeist umkrystallisirt (Rabourdin, Jahresber. 1850, 432). — Aus dem Stechapfelsamen wird das Daturin wie das Hyoscyamin aus dem Bilsenkraut dargestellt.

Das Atropin krystallisirt in zarten, locker zusammengehäuften Nadeln, die in 300 Th. kaltem Wasser, in Weingeist fast in jedem Verhältniss, weniger in Aether löslich sind, bei 90° schmelzen und häufig wieder krystallinisch erstarren, bei 140° sich in geringer Menge unzersetzt verflüchtigen, grösstentheils aber zersetzt werden. Es ist sehr giftig und erweitert die Pupille.

Von Chlor und Salpetersäure wird das Atropin nur langsam verändert, Jodtinctur färbt es braun. — Es reagirt stark alkalisch, bildet mit den Säuren nicht krystallisirende Salze (Planta. Hesse und Geiger wollen mehrere krystallisirt erhalten haben), deren Lösung mit concentrirten kaustischen Alkalien einen Niederschlag giebt, der sich im Ueberschuss des Fällungsmittels leicht löst und von den fixen kaustischen Alkalien schon in der Kälte verändert wird.

Salzsaures Atropin ist syrupartig. — Platinchlorid bringt in der Lösung einen rasch zusammenballenden Niederschlag hervor. Die concentrirte salzsaure Atropinlösung in verdünnte Goldchloridlösung unter fortwährendem Umrühren getropft, fällt ein gelbes, allmälig krystallinisch werdendes Pulver, $C_{17}H_{23}NO_3, HCl, AuCl_3$.

Nach Hübschmann (Jahresber. 1858, 376) enthält das rohe Atropin noch eine andere Base, Belladonnin.

Hyoscyamin. — Es wurde von Brandes (Ann. 1, 333) im Bilsenkraut entdeckt, und später von Geiger (Ann. 7, 270) wieder untersucht. — Der gepulverte Samen wird in der Wärme mit Alkohol und wenig Schwefelsäure behandelt, der Auszug mit Kalk vermischt und die alkalisch reagirende Flüssigkeit nach der Filtration mit Schwefelsäure schwach übersättigt; der Weingeist wird abdestillirt, der Rückstand mit kohlensaurem Kalium gesättigt, bei eintretender Trübung filtrirt, mit concentrirtem kohlensaurem Kalium im grossen Ueberschuss vermischt, mit Aether geschüttelt, von der abgehobenen ätherischen Lösung der Aether abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst, mit Weingeist und Aether vermischt, mit Thierkohle entfärbt und in sehr gelinder Wärme verdunstet.

Das Hyoscyamin krystallisirt in seideglänzenden, sternförmig vereinigten Nadeln, löst sich ziemlich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, schmilzt in gelinder Wärme und verflüchtigt sich in höherer Temperatur theilweise unzersetzt; auch bei der Destillation mit Wasser soll es sich etwas verflüchtigen. Es wirkt sehr giftig und erweitert die Pupille. — Jod bringt in der wässrigen Lösung einen kermesfarbigen Niederschlag hervor; mit concentrirter Salpetersäure bildet es eine farblose Lösung; von den wässrigen Alkalien wird es in der

Wärme unter Ammoniakentwickelung zersetzt. — Das Hyoscyamin reagirt alkalisch und die Salze sollen zum Theil krystallisiren. — Platinchlorid fällt die Salzlösungen nicht; Goldchlorid fällt sie gelblichweiss.

Cocain, $ϴ_{16}H_{21}NϴO_4$ (?). — In Peru und anderen Ländern Südamerikas werden die Blätter von Erythroxylon coca namentlich von den Indianern mit etwas Kalk vermischt gekaut und sollen aufregend wirken, ja nach den noch zu bestätigenden Berichten einiger Reisenden (z. B. Tschudi) sogar die Nahrung einige Zeit ersetzen können. In den Blättern kommt das von Niemann (Ann. 114, 213. Jahresber. 1860, 365) untersuchte Cocain vor. — Die Blätter werden zerschnitten, mehrere Tage mit Alkohol, dem etwas Schwefelsäure zugesetzt ist, digerirt und dann abgepresst. Die filtrirte braungrüne Lösung wird mit Kalkbrei im Ueberschuss vermischt, das alkalische Filtrat mit Schwefelsäure neutralisirt, nach dem Ab destilliren des Weingeistes im Wasserbade verdunstet, durch Vermischen mit dem zwanzigfachen Volum Wasser Chlorophyll und harzige Stoffe abgeschieden, die abgegossene Flüssigkeit mit kohlensaurem Natrium gefällt und dem Niederschlage mit Aether das Cocain entzogen. Es bleibt beim Verdunsten als gelbliche, amorphe, bald krystallinisch werdende Masse (etwa $\frac{1}{4}$ Proc. der Blätter), welche nach dem Waschen mit kaltem Weingeist rein ist, und auch durch Schütteln der ätherischen Lösung mit sehr verdünnter Schwefelsäure, Fällen der wässrigen Schicht mit kohlensaurem Natrium und Waschen des Niederschlages mit wenig Weingeist gereinigt werden kann. — Das Cocain krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten seiner Lösung in wässrigem Weingeist in ziemlich grossen, farblosen Prismen, löst sich in 704 Th. Wasser bei 12°, leichter in Weingeist, sehr leicht in Aether, schmeckt bitterlich, bewirkt Absonderung des Speichels und hinterlässt auf der Zunge eine eigenthümliche Betäubung, schmilzt bei 98° und wird beim Erstarren erst nach einiger Zeit wieder krystallinisch. Es reagirt alkalisch, bildet mit den Säuren leicht lösliche, schwierig krystallisirende Salze, aus deren Lösungen Alkalien das Cocain wieder fällen, welches in den fixen Alkalien langsam, in Ammoniak leicht löslich ist. — Salzsaures Cocain krystallisirt in strahlig gruppirten Nadeln; mit Platinchlorid bildet es eine graugelbe, krystallinische Verbindung; Goldchlorid bringt selbst in der sehr verdünnten Lösung einen hellgelben Niederschlag, $ϴ_{16}H_{21}NϴO_4, HCl, AuCl_3$, hervor, der sich beim Erwärmen löst und dann in Blättchen krystallisirt; beim Erwärmen entwickelt diese Verbindung Benzoesäure in reichlicher Menge. — Schwefelsaures Cocain ist ein beim längeren Stehen krystallisirender Firniss; salpetersaures Cocain krystallisirt noch schwieriger.

Das Cocain besitzt mit dem Atropin grosse Aehnlichkeit, unterscheidet sich aber von letzterem dadurch, dass es nicht erweiternd auf die Pupille wirkt und seine Salze mit kohlensaurem Ammonium und Zinnchlorür einen Niederschlag geben.

Aconitin, $ϴ_{30}H_{47}NϴO_7$. — Von Geiger und Hesse (Ann. 7, 276) 1833 in Aconitum napellus entdeckt, von Morson (Ann. 24, 211) und Planta (Ann. 74, 257) später noch untersucht — Der mit Alkohol aus den getrockneten Blättern bereitete Auszug wird mit Kalk vermischt, filtrirt, mit Schwefelsäure Gyps gefällt und verdunstet; der Rückstand wird in Wasser gelöst, mit kohlensaurem Kalium das Aconitin gefällt, dieses in Weingeist gelöst, die Lösung mit Kohle entfärbt, verdunstet, der Rückstand in Schwefelsäure gelöst, wieder mit kohlensaurem Kalium zersetzt und der Niederschlag mit Aether ausgezogen, welcher das Aconitin auflöst und beim Verdunsten wieder abscheidet. Zur vollständigen Reinigung wird es in absolutem Alkohol gelöst und die Lösung unter Umrühren in Wasser gegossen, wobei es sich als dichter, pulveriger

Niederschlag abscheidet. — Das Aconitin ist ein farbloses, nicht krystallinisches Pulver, kaum in Wasser, sehr leicht in Weingeist, weniger in Aether löslich, schmilzt bei 80°, bräunt sich bei 120° und zersetzt sich vollständig in höherer Temperatur. Es wirkt giftig und erweitert vorübergehend die Pupille. Von concentrirter Schwefelsäure wird es gelb, dann violett gefärbt, mit Salpetersäure bildet es eine farblose Lösung, Jodtinctur fällt es kermesfarben.

Das Aconitin reagirt stark alkalisch und bildet mit den Säuren nicht krystallisirbare Salze.

Salzsaures Aconitin, $C_{30}H_{47}NO_7, 2HCl$, entsteht, wenn bei 100° Salzsäuregas über Aconitin geleitet wird. Die Lösung giebt mit Platinchlorid keinen Niederschlag, mit Goldchlorid einen gelben Niederschlag:

$$C_{30}H_{47}NO_7, HCl, AuCl_3 + H_2O.$$

Nach Hübschmann (Jahresber. 1857, 416) enthalten die Aconitumarten neben Aconitin noch eine andere Base, das Napellin, welches durch Behandlung des rohen Aconitins mit wenig Aether, Lösen des Rückstandes in absolutem Alkohol, Vermischen der Lösung bis zu eintretender Trübung mit essigsaurem Blei, Fällen des Filtrats mit Schwefelwasserstoff, Verdunsten der Lösung unter Zusatz von kohlensaurem Kalium, Ausziehen des Rückstandes mit absolutem Alkohol, Entfärben der Lösung mit Thierkohle und Verdunsten derselben, als weisses, bitter schmeckendes Pulver zurückbleibt. Es ist wenig löslich in Aether, in Wasser und Weingeist löslicher als Aconitin, reagirt alkalisch, neutralisirt die Säuren und wird aus seinen Salzen nicht durch Ammoniak gefällt.

Pelosin (Cissampelin), $C_{18}H_{21}NO_3$. — Es findet sich in der Wurzel von Cissampelos pareira — Radix Pareirae des Handels —, einer amerikanischen Menispermee, wurde von Wiggers 1838 (Ann. 27, 29) entdeckt und von ihm (Ann. 33, 81) und Boedeker (Ann. 69, 53) untersucht. — Die zerschnittene Wurzel wird mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgekocht, der filtrirte Auszug nach dem Erkalten mit (nicht überschüssigem) kohlensaurem Natrium vermischt, der Niederschlag gewaschen, getrocknet, wieder in schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst, die Lösung mit Thierkohle behandelt und der dann mit kohlensaurem Natrium entstehende Niederschlag nach dem Auswaschen und Trocknen mit wasserfreiem Aether ausgezogen. — Aus ätherischer Lösung setzt sich das Pelosin beim Verdunsten als blassgelber, amorpher Firniss ab, der sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol löst, bittersüss schmeckt, beim Erhitzen leicht schmilzt und sich dann zersetzt. — Mit Wasser bildet das Pelosin immer, wenn es mit ihm in Berührung kommt, ein Hydrat, welches in Aether unlöslich ist und bei 120° das Krystallwasser verliert. — Bei der Destillation mit Kalihydrat entwickelt es Methylamin, Dimethylamin und eine Pyrrolbase (Williams, Jahresber. 1858, 375). Von Salpetersäure wird es verharzt. — Es reagirt alkalisch und bildet unkrystallisirbare Salze.

Salzsaures Pelosin, $C_{18}H_{21}NO_3, HCl$. Weisse, amorphe Flocken, welche trocknes Salzsäuregas aus der ätherischen Lösung des Pelosins fällen, sie sind sehr hygroskopisch und leicht löslich in Wasser und Weingeist. — Platinchlorid bringt in der Lösung einen gelben, amorphen Niederschlag hervor: $C_{18}H_{21}NO_3, HCl, PtCl_2$.

Das Pelosin zersetzt sich an der Luft im feuchten Zustande sehr rasch, wird gelb, entwickelt Ammoniak und löst sich nicht mehr in Aether, absoluter Alkohol löst dann in der Siedhitze eine basische

Substanz, Pellutein, welche sich beim Erkalten in bräunlichgelben Flocken abscheidet (Boedeker).

Chelerythrin, Sanguinarin, $C_{19}H_{17}NO_4$ (Dana, Probst, Ann. 29, 120; 31, 250. Schiel, Ann. 43, 233. Journ. f. prakt. Chem. 67, 61). — Das Sanguinarin wurde von Dana in der Wurzel von Sanguinaria Canadensis, das Chelerythrin von Probst in Chelidonium majus und der Wurzel von Glaucium luteum entdeckt und von Probst und Schiel die Identität beider erkannt. — Die das Chelerythrin enthaltende ätherische Lösung aus Chelidonium (vergl. Chelidonin) wird verdunstet, die terpentinartige Masse in wenig verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung wieder verdunstet und der Rückstand — salzsaures Chelerythrin — mit Aether gewaschen. Wasser löst ihn mit Zurücklassung von salzsaurem Chelidonin, die Lösung wird so oft verdunstet und wieder mit Wasser aufgenommen, als noch salzsaures Chelidonin bleibt, zuletzt mit Ammoniak das Chelerythrin gefällt, ausgewaschen, getrocknet und in Aether gelöst, aus dem sich die reine Substanz beim Verdunsten abscheidet. — Durch den ätherischen Auszug der Wurzel von Sanguinaria Canadensis wird Salzsäuregas geleitet, das gefällte salzsaure Sanguinarin in Wasser gelöst, die Lösung mit Ammoniak gefällt und der Niederschlag nach dem Trocknen in Aether gelöst; die ätherische Lösung wird mit Thierkohle entfärbt, mit Salzsäure daraus wieder das salzsaure Sanguinarin gefällt und dieses mit Ammoniak zersetzt. — Das Chelerythrin wird durch Alkalien aus seinen Salzen als käsiger Niederschlag gefällt, krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten seiner Lösung in absolutem Weingeist in warzigen Krystallen, scheidet sich aus der ätherischen Lösung beim Verdunsten als klebrige, terpentinartige Masse ab, löst sich nicht in Wasser, erweicht bei 65°, schmeckt brennend scharf und wirkt giftig und sein Staub erregt heftiges Niesen. Mit Säuren übergossen färbt es sich orangeroth oder bildet damit ebenso gefärbte Lösungen.

Salzsaures Chelerythrin. Rothe, in Wasser und Weingeist lösliche krystallinische Masse, deren Lösung mit Platinchlorid einen orangerothen Niederschlag, $C_{19}H_{17}NO_4, HCl, PtCl_2$, liefert. — Schwefelsaures Chelerythrin ist schwierig krystallisirt zu erhalten.

Chelidonin, $C_{19}H_{17}N_3O_3 + H_2O$ (?) (Probst, Ann. 29, 123. Reuling, Ann. 29, 131. Will, Ann. 35, 113). — Es findet sich zugleich mit dem Chelerythrin in Chelidonium majus, am reichlichsten in der Wurzel. — Die Wurzel wird mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen, der Auszug mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, ausgepresst und noch feucht in schwefelsäurehaltigen Weingeist aufgenommen; nach Zusatz von Wasser wird der Weingeist abdestillirt, die Lösung mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag wieder ausgewaschen, abgepresst, in gelinder Wärme getrocknet, zerrieben und mit Aether Chelerythrin ausgezogen. Das vom Aether nicht Gelöste wird in sehr verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit dem Doppelten concentrirter Salzsäure vermischt, worauf nach einiger Zeit ein körnig krystallinischer Niederschlag entsteht, der mit kaltem Wasser, dann mit verdünntem Ammoniak gewaschen und nochmals in verdünnter Schwefelsäure gelöst und wie oben beschrieben, behandelt wird. Das so erhaltene weisse Chelidonin wird in heissem Weingeist gelöst, aus welchem es beim Erkalten und Verdunsten krystallisirt; es kann auch in heisser Essigsäure gelöst werden, da diese Lösung beim Verdunsten reines Chelidonin absetzt.

Das Chelidonin krystallisirt in farblosen, glasglänzenden, kleinen Tafeln, wird aus seinen Salzlösungen durch Alkalien als käsiger, bald krystallinisch werdender Niederschlag gefällt, löst sich in Weingeist

und Aether, nicht in Wasser, verliert bei 100° das Krystallwasser, schmilzt bei 130° und bräunt sich in höherer Temperatur. Es schmeckt stark bitter und wirkt nicht giftig.

Salzsaures Chelidonin scheidet sich beim Verdunsten der Lösung in sauer reagirenden, bitter schmeckenden Salzkrusten aus und löst sich in 325 Th. Wasser von 18°. — Platinchlorid bringt in der Lösung einen gelben, zuerst flockigen, später körnig werdenden Niederschlag, $C_{19}H_{17}N_3O_3, HCl, PtCl_2$, hervor. — Salpetersaures Chelidonin bildet ziemlich grosse, schwer lösliche Krystalle. — Schwefelsaures Chelidonin setzt sich beim freiwilligen Verdunsten seiner Lösung in absolutem Alkohol in Krystallen ab, bildet aber bei rascherem Verdunsten eine gummiartige Masse, die leicht in Wasser und Weingeist löslich ist. — (Nach Reuling soll das Chelidonin mit den Säuren gelb gefärbte Salze bilden; wahrscheinlich war Chelerythrin beigemengt.)

Corydalin. — Es findet sich in den Wurzeln von Corydalis bulbosa, C. sabacea und Aristolochia serpentaria und wurde 1826 von Wackenroder entdeckt, später von Peschier (N. Journ. v. Trommsdorff, 17, 80), Winkler (Centralbl. 1832, 301), Ruickholdt (Ann. 64, 369), Müller (Jahresber. 1859, 570) und Leube (Jahresber. 1860, 369) untersucht. — Die Wurzel wird mit salzsäurehaltigem Wasser ausgezogen, der Auszug mit kohlensaurem Natrium gefällt, der Niederschlag wieder in verdünnter Salzsäure gelöst und daraus mit kohlensaurem Natrium gefällt, dann ausgewaschen, getrocknet und mit Terpentinöl hingestellt; dieses löst das Corydalin und tritt es an salzsäurehaltiges Wasser wieder ab, aus dem es mit Kali gefällt wird.

Das Corydalin ist ein weisses, lockeres, amorphes Pulver (Müller; nach Wackenroder krystallisirt es in grüngelben, glasglänzenden Prismen), von bitterem Geschmack, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, schmilzt bei 60° bis 70°, zersetzt sich in höherer Temperatur und färbt sich im directen Sonnenlicht und bei längerem Erhitzen bis nahe zum Schmelzen intensiv gelb. — Mit concentrirter Salpetersäure giebt es eine gelbe Flüssigkeit, concentrirte Schwefelsäure löst es mit dunkel gelbrother Färbung, mit verdünnten Säuren giebt es farblose Lösungen, liefert aber keine krystallinischen Verbindungen mit ihnen (Müller; nach Wackenroder krystallisiren einige Salze). Natron bringt in der Lösung der Salze einen im Ueberschuss des Fällungsmittels löslichen Niederschlag hervor. — Nach Müller und Leube entspricht die Zusammensetzung des Corydalins der Formel $C_{46}H_{29}N_2O_7$.

Glaucopikrin (Probst, Ann. 31, 254). — Es kommt in der Wurzel von Glaucium luteum vor. — Die zerquetschte Wurzel wird mit Essigsäure ausgezogen, der Auszug mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag wieder in Essigsäure aufgenommen und mit Eichenrindenauszug gefällt; dieser Niederschlag wird mit Kalkhydrat und Weingeist gelinde erwärmt, durch die filtrirte Flüssigkeit Kohlensäure geleitet und die wieder filtrirte Flüssigkeit im Wasserbade verdunstet; der Rückstand wird mit Aether ausgezogen, die ätherische Lösung verdunstet und das sich absetzende Glaucopikrin nach dem Waschen mit wenig Aether in heissem Wasser gelöst. — Beim freiwilligen Verdunsten der wässrigen Lösung setzt sich das Glaucopikrin in kleinen, weissen, körnigen Krystallen ab, die sich in kochendem Wasser und Alkohol, weniger in Aether lösen, bitter schmecken und die Säuren vollständig neutralisiren. — Salzsaures Glaucopikrin bildet glasglänzende, luftbeständige Krystalle.

Beim Erwärmen des Glaucopikrins mit überschüssiger Schwefelsäure im Wasserbade wird es grasgrün und in eine zähe Masse verwandelt.

Glaucin (Probst, Ann. 31, 242). — Es findet sich in den Blättern von Glaucium luteum. — Die Blätter werden mit Essigsäure zerquetscht und ausgepresst, der Saft wird dann durch Aufkochen geklärt, mit salpetersaurem Blei ausgefällt, aus der Lösung das Blei mit Schwefelwasserstoff entfernt und die neutralisirte Flüssigkeit mit Eichenrindenauszug gefällt; der Niederschlag wird mit Kalkhydrat und Alkohol in gelinder Wärme behandelt, durch den alkoholischen Auszug Kohlensäure geleitet, der Weingeist verdunstet, der Rückstand mit kaltem Wasser gewaschen und in heissem Wasser gelöst. — Beim freiwilligen Verdunsten der wässrigen Lösung setzt sich das Glaucin in weissen, aus kleinen, perlmutterglänzenden Blättchen bestehenden Rinden, aus der ätherischen Lösung als terpentinartige Masse ab und aus seinen Salzen wird es von Ammoniak als käsige, bald zähe und fadenziehend werdende Masse gefällt. In kochendem Wasser schmilzt es und löst sich in ziemlicher Menge; in der Hitze wird es zersetzt ohne zu sublimiren. Es schmeckt bitter und scharf, reagirt alkalisch und bildet mit den Säuren neutrale Salze. — Salzsaures Glaucin. In Wasser und Weingeist leicht lösliche, seideglänzende Nadeln. — Schwefelsaures Glaucin gleicht der vorigen Verbindung. — Das Glaucin bildet mit verdünnter Schwefelsäure eine rothe Lösung, mit concentrirter Schwefelsäure eine beim Erwärmen sich tief violett färbende Lösung, deren Farbe sich auf Zusatz von Wasser in Roth verwandelt und in der Ammoniak einen indigblauen, in Alkohol mit gleicher Farbe löslichen Niederschlag hervorbringt.

Menispermin. — Es wurde von Pelletier und Couerbe (Ann. 10, 196) in den Kokkelskörnern (von Menispermum Cocculus) gefunden, in welchen es mit dem Picrotoxin und Paramenispermin vorkommt.

Die gröblich gepulverten Körner werden mit Weingeist ausgekocht, der Auszug verdunstet und der Rückstand zuerst mit reinem Wasser, dann mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgekocht; die saure Lösung wird mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag in Essigsäure gelöst, die Lösung wieder mit Ammoniak gefällt und der Niederschlag nach dem Trocknen in Weingeist gelöst, woraus beim freiwilligen Verdunsten sich zuerst eine gelbe, harzige Substanz, dann schöne prismatische Krystalle, in einer schleimigen Mutterlauge vertheilt, abscheiden; die gelbe, harzige Substanz kann durch Abspülen mit kaltem Alkohol entfernt werden, die Krystalle, das Menispermin, lösen sich in kaltem Aether und können durch Verdunsten desselben wieder gewonnen werden; die schleimige Substanz löst sich in heissem absolutem Weingeist und setzt sich daraus wieder in Krystallen ab, welche das Paramenispermin sind.

Das Menispermin krystallisirt in weissen, durchsichtigen Prismen, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, schmilzt bei 120° und zersetzt sich in höherer Temperatur, löst sich ungefärbt in erwärmter concentrirter Schwefelsäure, wird von Salpetersäure in der Wärme in ein gelbes Harz und Oxalsäure verwandelt, reagirt alkalisch und bildet mit den Säuren Salze. Es scheint nicht giftig zu wirken.

Das schwefelsaure Salz krystallisirt in Nadeln.

Das Paramenispermin bildet vierseitige Prismen, ist unlöslich in Wasser, kaum löslich in Aether, leicht löslich in absolutem Alko-

hol, schmilzt bei 250⁰ und sublimirt bei derselben Temperatur. In verdünnten Säuren ist es löslich ohne Salze damit zu bilden.

Menispermin und Paramenispermin sollen gleiche Zusammensetzung besitzen.

Colchicin (Geiger, Ann. 7, 274). — Es kommt in Colchicum autumnale vor. — Aus den Samen wird es auf ganz ähnliche Weise dargestellt wie das Hyoscyamin aus dem Bilsenkrautsamen.

Das Colchicin krystallisirt in zarten, sehr bitter schmeckenden Nadeln, löst sich ziemlich in Wasser, leichter in Alkohol und Aether, schmilzt in gelinder Wärme, färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure gelbbraun, mit concentrirter Salpetersäure violett bis blau, welche Farbe bald in Grün oder Gelb übergeht. Es wirkt sehr giftig. — Das Colchicin reagirt alkalisch und bildet mit den Säuren zum Theil krystallisirbare Salze, welche von Platinchlorid gefällt werden.

Nach Oberlin (Jahresber. 1856, 548) ist dieses Colchicin ein gemengtes Product, aus welchem sich ein neutraler, stickstoffhaltiger Körper, das Colchicein ($Є_{35}H_{44}N_2Θ_{11}$?), abscheiden lässt. — Die wässrige Colchicinlösung wird nach dem Ansäuern mit Salzsäure concentrirt, wobei sie sich gelb färbt und nach mehrwöchentlichem Stehen Krystalle von Colchicein absetzt, die gepulvert, mit Wasser gewaschen und aus Weingeist oder Aether umkrystallisirt werden. — Es krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, schmeckt bitter, ist kaum in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Chloroform löslich, schmilzt bei 155⁰ und bräunt sich bei 200⁰. Concentrirte Salpetersäure löst es mit gelber Farbe, die aus Violett in Roth und wieder in Gelb übergeht; concentrirte Schwefelsäure bildet eine selbst nach dem Verdünnen mit Wasser gelbe Lösung, aus der sich beim Stehen braune Flocken absetzen; Salzsäure löst es mit hellgelber Farbe. In den Alkalien ist es löslich, Eisenchlorid färbt es grün, mit neutralem und basisch essigsaurem Blei, salpetersaurem Silber, Sublimat, Platinchlorid und Galläpfeltinctur giebt es keinen Niederschlag. Beim Vermischen von concentrirten Lösungen des Colchiceins und Barythydrats in Holzgeist entsteht ein Niederschlag. — Wird der alkoholische Extract der Samen von Colchicum autumnale nach Entfernung des Oels und Stärkemehls in Alkohol gelöst, mit Kohle entfärbt, die Kohle kochend mit Alkohol ausgezogen, vom alkoholischen Auszug der Weingeist abdestillirt, der zurückbleibende Syrup in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure angesäuert, so entsteht ein Niederschlag und die davon filtrirte Flüssigkeit liefert nach einigen Wochen Krystalle von Colchicein; in der davon getrennten Mutterlauge ist kein Zucker enthalten.

Delphinin. — Es findet sich in den Stephanskörnern (Delphinium staphisagria) und wurde 1820 fast gleichzeitig von Lessaigne und Feneulle und von Brandes entdeckt; später ist es noch untersucht von Henry (Ann. 8, 197) und Couerbe (Ann. 9, 101).

Der aus den zerstossenen Körnern bereitete weingeistige Auszug wird verdunstet, der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und die Lösung mit Kali oder Ammoniak gefällt; der Niederschlag wird in Weingeist gelöst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt und durch Verdunsten derselben unreines Delphinin gewonnen. Zur Reinigung wird es in verdünnter Schwefelsäure gelöst, durch Zutropfen verdünnter Salpetersäure ein Harz und aus der nach 24 Stunden abgegossenen Flüssigkeit mit Kali Delphinin gefällt, welches in absolutem

Weingeist gelöst, durch Verdunsten der Lösung wieder abgeschieden, mit Wasser gewaschen und mit Aether ausgezogen wird, der einen nicht krystallinischen gelblichen Körper, Staphisagrin, ungelöst lässt. — Das Delphinin ist ein gelblicher, harziger Körper, der ein weisses Pulver giebt, sich in Aether und Weingeist, kaum in Wasser löst, bei 120⁰ schmilzt, sich in höherer Temperatur zersetzt und unerträglich scharf schmeckt. — Das Delphinin reagirt alkalisch und bildet mit den Säuren Salze, die nicht zu krystallisiren scheinen.

Emetin. — Von Pelletier und Magendie wurde diese Substanz 1817 (Ann. de Chim. et de Phys. 4, 172) in der Ipecacuanhawurzel (Cephaelis Ipecacuanha) gefunden und soll auch in der Richardsonia scabra (Rochleder und Willigk, Ann. 30, 287) vorkommen; sie wurde noch von Buchner (Repert. 7, 289) und von Dumas und Pelletier (Ann. de Chim. et de Phys. 24, 180) untersucht. — Die gepulverte Wurzel wird erst mit Aether, dann mit Weingeist ausgezogen, der weingeistige Auszug mit Wasser vermischt, durch Abdampfen concentrirt, filtrirt und aus dem Filtrat mit Magnesia das Emetin gefällt; es wird mit Wasser gewaschen, in Weingeist gelöst, durch Verdunsten wieder daraus abgeschieden, in einer Säure gelöst, die Lösung mit Kohle entfärbt und endlich mit einem Alkali das Emetin wieder gefällt. — Es ist ein gelbliches, an der Luft dunkler werdendes Pulver, wenig in kaltem, mehr in heissem Wasser, kaum in Aether, leicht in Weingeist löslich; schon bei 50⁰ fängt es an zu schmelzen. Es schmeckt schwach bitter und bewirkt heftiges Erbrechen. — Das Emetin reagirt alkalisch und bildet nicht krystallisirende Salze.

Curarin (Roulin und Boussingault, Ann. de Chim. et de Phys. 39, 24. Pelletier und Petroz, ibid. 40, 213). — Es ist in dem Pfeilgift enthalten, dessen sich die Wilden des tropischen Amerikas zum Vergiften ihrer Pfeile bedienen. — Das Curare, eine feste, schwarze, harzige Masse, wird nach dem Pulvern mit kochendem Weingeist ausgezogen, der Auszug mit Wasser vermischt und der Weingeist abdestillirt; die zurückbleibende wässrige Lösung wird vom ausgeschiedenen Harze abgegossen, mit Thierkohle entfärbt, mit Galläpfelauszug gefällt und der gelbe das Curarin enthaltende Niederschlag in heisser, verdünnter Oxalsäure gelöst; bei Digestion der Lösung mit Magnesia werden Gerbsäure und Oxalsäure gefällt, während das Curarin gelöst bleibt und durch Verdunsten der Lösung, Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol und Verdunsten der weingeistigen Lösung in gelinder Wärme gewonnen wird. — Das Curarin ist eine gelbliche, durchscheinende, amorphe, an der Luft zerfliessliche Masse, die sich nicht in Aether, in Wasser und Weingeist in allen Verhältnissen löst, in der Wärme schmilzt und sich zersetzt. Das Curarin wirkt innerlich nicht giftig, verursacht aber beim Eindringen in eine Wunde schnellen Tod. — Es reagirt alkalisch und bildet mit den Säuren nicht krystallisirende Verbindungen.

Agrostemmin. — Nach Schulze (Ann. 68, 350) soll dieses Alkaloid im Samen von Agrostemma Githago vorkommen, was Crawfurd (Jahresber. 1857, 530) nicht bestätigt fand. — Man zieht mit schwachem Alkohol und etwas Essigsäure aus, vermischt die concentrirte Lösung mit Magnesia und behandelt den getrockneten Niederschlag mit Weingeist, aus dem beim Verdunsten das Agrostemmin krystallisirt. — Gelbliche, leicht schmelzbare Blättchen, wenig in Wasser, leicht in Alkohol löslich. Concentrirte Schwefelsäure färbt sie erst roth, dann schwarz. Das Agrostemmin reagirt alkalisch und bildet krystallisirende Salze. — Das schwefelsaure Salz krystallisirt gut. — Platinchlorid bildet einen braunen, krystallinischen Niederschlag. — Goldchlorid giebt eine

aus der alkoholischen Lösung langsam in gelben Körnern krystallisirende Verbindung.

Anchietin? (Peckolt, Jahresber. 1859, 572). — Es soll in der Wurzelrinde von Anchieta salutaris vorkommen und der zum Brei zerstampften frischen Wurzel, nachdem Gährung eingetreten ist, mit verdünnter Salzsäure entzogen und daraus durch Ammoniak wieder gefällt werden. — Strohgelbe Krystalle, ekelerregend schmeckend, nicht in Aether und kaltem Wasser, wenig in heissem Wasser, leicht in Alkohol löslich; beim Erhitzen auf dem Platinblech verflüchtigen sie sich und mit Säuren bilden sie krystallisirbare Salze.

Bitterstoffe, Farbstoffe u. s. w., alphabetisch geordnet.

§. 624. Absynthin, Wermuthbitter. — Das bittere Princip von Artemisia Absinthium (Mein, Ann. 8, 61. Luck, Ann. 78, 87). — Der weingeistige Auszug des Krautes wird zur Syrupsconsistenz gebracht, mit Aether geschüttelt und der beim Verdunsten der ätherischen Lösung bleibende Rückstand mit verdünntem Ammoniak und dann mit verdünnter Salzsäure behandelt. Das Ungelöste wird in Weingeist aufgenommen, mit essigsaurem Blei bis zur Trübung vermischt, Schwefelwasserstoff in die Lösung geleitet und die vom Schwefelblei befreite und mit Wasser vermischte Flüssigkeit verdunstet. — Das Wermuthbitter scheidet sich in gelben, harzigen Tropfen ab, die beim Uebergiessen mit Wasser undurchsichtig werden und nach einiger Zeit undeutlich krystallinisch erstarren. Es löst sich wenig in Wasser, leicht in Weingeist, schwieriger in Aether und auch in concentrirter Essigsäure, schmilzt in kochendem Wasser, reagirt sauer, löst sich etwas in wässrigem Ammoniak, leichter in Aetzkali mit gelber Farbe. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit röthlichgelber Farbe, die Lösung wird an der Luft indigblau und giebt mit Wasser einen nicht mehr bitter schmeckenden Niederschlag. Die mit wenig Kali vermischte weingeistige Lösung giebt mit essigsaurem Blei einen gelben Niederschlag, der sich bald in Bleioxyd und Wermuthbitter — das in Weingeist gelöst bleibt — zerlegt. Die Zusammensetzung des Wermuthbitters soll $Є_8H_{11}O_5$ (?) sein.

Alkannaroth, $Є_{17}H_{20}Θ_4$ (?). — Es findet sich in der Anchusa tinctoria (falschen Alkannawurzel) und ist von Bolley und Wydler (Ann. 62, 141) untersucht. — Die zerschnittenen Wurzeln werden zuerst mit Wasser ausgezogen, dann wieder getrocknet und mit Weingeist ausgezogen. Der weingeistige Auszug wird mit etwas Salzsäure vermischt, der Weingeist abdestillirt, der Rückstand mit Aether geschüttelt, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen und darauf verdunstet. Das Alkannaroth bleibt als dunkelrothe, harzähnliche, spröde, nicht sauer reagirende Masse, deren weingeistige Lösung von Alkalien blau gefärbt wird, auf Zusatz von Säuren rothe Flocken abscheidet, von Zinnchlorid violett, von basisch essigsaurem Blei graublau gefällt wird. — Das Alkannaroth soll beim Kochen seiner weingeistigen Lösung unter Aufnahme von Wasser und Austreten von Kohlensäure in Alkannagrün übergehen; wird der weingeistige Auszug der Wurzel ohne Zusatz von Salzsäure unter Kochen eingedampft, so bleibt ein schwarzgrüner Rückstand, der sich theilweise in Wasser mit intensiv brauner Farbe löst; aus dem Ungelösten nimmt Aether Viel mit grüner Farbe auf und hinterlässt es beim Abdampfen als Alkannagrün.

Ambrain (Pelletier und Caventou, Ann. 6, 24). — In der grauen Ambra — eine Absonderung, die sich am Bauche einiger Pottfische findet — findet sich diese Substanz, welche mit kochendem Alkohol ausgezogen wird. Sie krystallisirt in farblosen, warzenförmig vereinigten Nadeln, ist ohne Geruch und Geschmack, unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist, Aether, den flüchtigen und fetten Oelen, schmilzt bei 30° und destillirt in höherer Temperatur theilweise unzersetzt. — Beim Kochen mit Salpetersäure verwandelt sich das Ambrain in eine stickstoffhaltige Säure, die in gelblichen Blättchen krystallisirt, wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich ist, bei 100° schmilzt, mit den Alkalimetallen lösliche, mit den übrigen Metallen gelbe, unlösliche Salze bildet.

Das Ambrain scheint dem Cholesterin nahe zu stehen.

Anemonin, $C_{15}H_{12}O_6$. — Es findet sich im Kraute verschiedener Anemonen (Anemone pulsatilla, A. pratensis, A. nemorosa), wurde darin von Hagen entdeckt und von Schwarz (Magazin f. Pharm. 10, 193; 19, 168), Löwig und Weidmann (Ann. 32, 276) und Fehling (Ann. 38, 278) untersucht. — Aus dem über diesen Blättern destillirten Wasser scheidet sich nach einigen Wochen eine weisse Substanz ab, die aus kochendem Alkohol umkrystallisirt wird. — Rhombische, geruchlose Krystalle, in kaltem Alkohol, Wasser und Aether wenig löslich, unter 150° erweichend, bei 150° Wasser und scharfe Dämpfe entwickelnd und über 300° verkohlend. Von concentrirter Schwefelsäure wird das Anemonin geschwärzt, concentrirte Salzsäure zersetzt es, Salpetersäure verwandelt es in Oxalsäure; Braunstein und Schwefelsäure entwickeln Ameisensäure; Chlor erzeugt ein flüchtiges, ölartiges Substitutionsproduct. — Beim Kochen des Anemonins mit Bleioxyd setzt sich aus dem heissen Filtrat eine Verbindung $C_{15}H_{12}O_6, Pb_2O$ in Krystallen ab; auch bei Anwendung von kohlensaurem Silber erhält man eine krystallisirte Verbindung. In Alkalien löst sich das Anemonin mit gelber Farbe unter Bildung einer Säure und einer anderen Substanz: Wird Anemonin mit Barytwasser gekocht, das überschüssige Barium mit Kohlensäure entfernt, das Filtrat mit Bleizucker gefällt und der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt, so bleibt beim Verdunsten der Lösung eine braune, durchscheinende, nicht krystallinische, hygroskopische Masse, die sich kaum in Alkohol, nicht in Aether löst, sauer reagirt und die kohlensauren Salze zersetzt; man hat sie Anemoninsäure genannt. Das gefällte kohlensaure Barium enthält noch eine gelbe, krystallisirbare Substanz beigemengt.

Nach Schwarz (l. c.) geht bei der Destillation der Anemoneblätter mit Wasser zugleich mit dem Anemonin eine amorphe, kaum in Wasser, Alkohol und Aether, leicht in den Alkalien mit gelber Farbe lösliche Substanz über, welche ebenfalls Anemoninsäure genannt ist; ihre Zusammensetzung ist $C_{15}H_{14}O_7$.

Antiarin, $C_{14}H_{20}O_5$. — Es ist der giftige Bestandtheil des Pfeilgiftes — Upas antiar — der Einwohner Javas und ist von Mulder (Ann. 28, 304) untersucht. — Der weingeistige Auszug des Upas antiar wird mit Wasser behandelt und die wässrige Lösung zum Syrup verdunstet, aus welchem das Antiarin in Blättchen anschiesst. — Es ist geruchlos, schwerer als Wasser, löslich in 251 Th. Wasser, 70 Th. Alkohol und 2792 Th. Aether von 22°,5, in 27,4 Th. Wasser von 100°, verliert bei 112° etwas mehr als $2H_2O$, schmilzt bei 220°,6 und erstarrt wieder zu einer glasartigen Masse, bräunt und zersetzt sich bei 240°,5. — Das Antiarin reagirt weder sauer noch alkalisch und scheint sich in Säuren und Alkalien unverändert zu lösen. — In eine Wunde gebracht bewirkt es unfehlbar den Tod.

Arnicin (Walz, Jahresber. 1860, 544). — Scharfer Stoff der Arnica montana. Soll aus Aether in farblosen Nadeln anschiessen, nach späteren Angaben eine goldgelbe Masse sein, die Zusammensetzung $C_{35}H_{54}O_7$ besitzen und sich leicht in Alkalien lösen, ohne sie zu neutralisiren.

Asaron, $C_{20}H_{26}O_5$. — Dieser in der Wurzel von Asarum europaeum vorkommende Stoff wurde von Goertz und von Lassaigne und Feneulle schon beobachtet, von Graeger 1830 (Inauguraldiss.) zuerst und dann von Blanchet und Sell (Ann. 6, 297) und Schmidt (Ann. 53, 156) näher untersucht. — Bei der Destillation der Wurzel mit Wasser verflüchtigt sich das Asaron mit den Wasserdämpfen und krystallisirt theils im Halse der Retorte, schwimmt theils in Oeltropfen auf dem Destillat. — Das Asaron krystallisirt in weissen, klinorhombischen Krystallen, ohne Geruch und Geschmack, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und den flüchtigen Oelen, verwandelt sich bei längerem Kochen mit Weingeist in eine isomerische Modification, die beim Verdunsten der Lösung als rothe, harzige, mit Wasserdämpfen nicht mehr überdestillirende Substanz übrig bleibt, schmilzt bei 40° (56°), erstarrt wieder bei 27°, fängt bei 280° an zu sieden, geht aber bald in eine rothe, nicht mehr unzersetzt flüchtige Materie über. — Von concentrirter Schwefelsäure wird es gelöst, Wasser scheidet es wieder aus der Lösung ab; Salpetersäure oxydirt es

zu Oxalsäure; mit chromsaurem Kalium oder Braunstein und Schwefelsäure wird es in ein rothes Harz verwandelt, Bleisuperoxyd und Schwefelsäure sind ohne Einwirkung. Chlor wird unter starker Wärmeentwickelung absorbirt, das Asaron schmilzt, färbt sich erst roth, dann grün und verwandelt sich in ein nicht unzersetzt flüchtiges, amorphes Substitutionsproduct.

Asclepion, $C_{20}H_{34}O_3$. — Es findet sich im weissen Milchsaft der Asclepias syriaca und wurde von List (Ann. 69, 125) untersucht. — Der beim Abschneiden der Pflanze aus der Schnittfläche hervorquellende Milchsaft coagulirt und das Albumin schliesst die Asclepiontheilchen ein; das Coagulum wird mit Aether ausgezogen, der Aether abdestillirt und der krystallinisch erstarrende Rückstand noch einmal in wasserfreiem Aether gelöst. Das Asclepion bildet weisse, krystallinische, blumenkohlähnliche Massen oder bei langsamer Verdunstung seiner Lösung feinstrahlig concentrische Krystallisationen, ist ohne Geruch und Geschmack, unlöslich in Wasser und Alkohol, leicht löslich in Aether, weniger in Terpentinöl und concentrirter Essigsäure; heisse Kalilauge lässt es unverändert. Es schmilzt bei 104⁰ und erstarrt dann wieder amorph, stärker erhitzt färbt es sich gelb und zersetzt sich.

Bixin (Boussingault, Ann. de Chim. et de Phys. 28, 440. Kerndt, Jahresber. 1849, 457). — In dem Orlean, welcher in Südamerika aus dem Fruchtfleisch von Bixa orellana dargestellt wird, ist dieser Farbstoff zugleich mit einem anderen, dem Orellin, enthalten. — Der Orlean wird mit Sodalösung ausgezogen und der Auszug mit Essigsäure gefällt. Der Niederschlag ist wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether mit Orangefarbe löslich, wird von concentrirter Schwefelsäure erst blau, dann violett, von Salpetersäure grün, später gelb gefärbt. — Der Orlean dient zum Orangefärben der Seide.

Bresilin (Chevreul, Bonsdorff). — Im Brasilholz (von Caesalpinia echinata) ist ein dem Hämatoxylin ähnlicher, vielleicht damit identischer Stoff enthalten, der in kleinen, orangefarbenen Nadeln krystallisirt, sich in Wasser, Weingeist und Aether löst, beim Erhitzen theilweise unzersetzt sublimirt und mit Salpetersäure Pikrinsäure liefert. Die gelbrothe, wässrige Lösung färbt sich an der Luft dunkler, wird durch Schwefelwasserstoff entfärbt, von den Alkalien violett gefärbt und giebt mit Blei- und Zinnsalzen gefärbte Niederschläge.

Cantharidin, $C_5H_6O_2$ oder $C_{10}H_{12}O_4$ (Robiquet 1812, Schweigg. Journ. 4, 198. Thierry, Ann. 15, 315. Regnault, Ann. 29, 314. Lavini und Sobrero, Buchner's Repert. 100, 562). — Findet sich in Käfern der Gattung Lytta (L. vesicatoria, L. vittata) und Meloe (M. violaceus, M. autumnalis, M. fucia u. s. w.). Das Pulver der spanischen Fliegen wird im Verdrängungsapparat mit Aether behandelt, der zuerst abfliessende, fast nur Oel enthaltende, bei Seite gestellt und erst der später abfliessende auf Cantharidin verarbeitet, indem der Aether abdestillirt und das aus dem Rückstande anschiessende Cantharidin durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt wird. — Farblose, vierseitige Säulen oder Blättchen, ohne Geruch und Reaction auf Pflanzenfarben, auf der Haut Blasen erzeugend, nicht in Wasser, wenig in kaltem, mehr in heissem Weingeist und in Aether, am leichtesten in Aceton und Chloroform löslich; auch in vielen flüchtigen und in den fetten Oelen ist das Cantharidin löslich, ebenso in heisser Salpetersäure und Essigsäure, daraus beim Erkalten krystallisirend, ferner in heisser concentrirter Schwefelsäure und durch Wasser wieder fällbar. Das Cantharidin verflüchtigt sich nicht mit den Wasserdämpfen, fängt bei 121⁰ an zu sublimiren, etwas rascher bei 182⁰, schmilzt bei 205⁰ bis 210⁰ und sublimirt dann rasch in feinen Nadeln.

Carotin, $C_{18}H_{24}O$. — Von Wackenroder (Berz. Jahresber. 12, 277) in der rothen Mohrrübe (Daucus Carota) entdeckt, später von Zeise (Ann. 62, 380) und vorzüglich von Husemann (Ann. 117, 200)

untersucht. — Zerriebene Mohrrüben werden ausgepresst, der Rückstand wiederholt mit Wasser angerührt und ausgepresst und die Pressflüssigkeiten mit etwas verdünnter Schwefelsäure und Gallustinctur vermischt. Der zähe Niederschlag wird gesammelt, abgepresst, 6 bis 7 Mal mit dem fünf- bis sechsfachen Volum Weingeist ausgekocht, dann getrocknet und mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen. — Der weingeistige Auszug setzt bald einen rothen Schlamm ab und die davon klar abgegossene Flüssigkeit nach etwa 8 Tagen weisse Körner von Mannit und in heissem Weingeist ziemlich leicht lösliche Blättchen von Hydrocarotin (siehe unten). Der fast schwarze Schwefelkohlenstoffauszug wird mit dem gleichen Volum absoluten Alkohols vermischt, worauf sich nach einiger Zeit das Carotin in Krystallen abscheidet. Durch langes, sorgfältiges Waschen mit heissem Weingeist — bis ein Tropfen des Filtrats beim Verdunsten keine gelben Tröpfchen, sondern nur kreuzförmig gruppirte, kleine Carotinkrystalle absetzt — wird es vollständig gereinigt. — Das Carotin besitzt eine rothbraune Farbe und Sammetglanz, krystallisirt in kleinen Würfeln, riecht nach florentinischer Veilchenwurzel, löst sich leicht in Schwefelkohlenstoff, Benzol und den flüchtigen Oelen, langsam in den fetten Oelen, schwer in Aether, Chloroform und Alkohol, nicht in Wasser. — Am Lichte — langsam im zerstreuten Tageslicht, schneller im directen Sonnenlicht — verliert es allmälig die Farbe und das farblose Carotin löst sich jetzt schwierig in Schwefelkohlenstoff, leicht in Alkohol und Aether und scheidet sich aus allen Lösungen immer nur amorph ab. Bei 150° verliert das Carotin am Gewichte, besitzt keinen Geruch mehr, ist schmutzig braunroth geworden und verhält sich gegen Lösungsmittel wie das im Sonnenlichte gebleichte. Bei 126° tritt Erweichung und bei 168° Schmelzen des Carotins zu einem dicken, dunkelrothen Liquidum ein; nach dem Erhitzen auf 250° bildet es beim Erkalten eine weiche, gelbrothe Masse und verkohlt in etwas höherer Temperatur, wobei sich in kälteren Theilen des Rohrs farblose Tropfen condensiren. In niederer Temperatur — wenn man z. B. die Lösung des Carotins in nicht entwässertem Schwefelkohlenstoff auf eine Kältemischung stellt — bildet sich ein in schneeweissen, concentrisch gruppirten Nadeln krystallisirendes Hydrat des Carotins, das bei geringer Steigerung der Temperatur sich in Wasser und rothes, krystallisirtes Carotin und einen hellgelben Körper zerlegt, welcher ausser in der Farbe dem auf 150° erhitzten Carotin sehr ähnlich ist. — Die alkoholische Carotinlösung wird nicht von Metallsalzen gefällt und färbt sich mit Eisenchlorid nur etwas dunkler; Alkalien, Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium und Mineralsäuren, mit Ausnahme der concentrirten Schwefelsäure und rauchenden Salpetersäure, lassen das Carotin unverändert. Rauchende Salpetersäure löst es mit gelbrother Farbe und Wasser fällt einen gelben, in Alkohol und Aether schwer, in Schwefelkohlenstoff nicht löslichen Körper. Concentrirte Schwefelsäure färbt es sofort purpurblau, löst es allmälig mit derselben Farbe; Wasser scheidet aus der Lösung des Carotins in Schwefelsäure dunkelgrüne Flocken von amorphem Carotin ab. Die gelbe Modification und das am Lichte veränderte und längere Zeit auf 150° erwärmte Carotin werden dagegen von Säuren nur schwarzbraun gefärbt und lösen sich mit brauner Farbe. Wässrige schweflige Säure färbt das Carotin braun, trockne dagegen sogleich indigblau, ohne dass Geruchsveränderung

eintritt; bei 125⁰ nimmt es die rothe Farbe wieder an und krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff und Benzin wieder in rothen Würfeln. — Trocknes Chlor färbt das Carotin weissgelb und Wasser fällt aus der weingeistigen Lösung dieses Productes ein weisses Pulver, welches $C_{18}H_{20}Cl_4O$ zusammengesetzt zu sein scheint.

Hydrocarotin, $C_{18}H_{30}O$ (Hüsemann l. c.). — Das aus der heissen weingeistigen Lösung beim Erkalten sich fast vollständig abscheidende Hydrocarotin ist noch gelb gefärbt, wird aber durch oft wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Weingeist blendend weiss. — Es besteht aus grossen, sehr dünnen, biegsamen, weichen, seideglänzenden Blättern, aus Aether krystallisirt es in flachen, rhombischen Tafeln, löst sich leicht in Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform, den ätherischen und fetten Oelen, nicht in Wasser und ist leichter als letzteres. Es wird bei 100⁰ hart und brüchig, schmilzt bei 126⁰,8 und nimmt bei längerem Erhitzen auf eine dem Schmelzpunkt nahe Temperatur eine helle gelbe Farbe an; nach dem Schmelzen erstarrt es amorph, löst sich ebenso leicht wie das unveränderte Hydrocarotin in Alkohol und Aether, aber weit schwerer in Benzol und Schwefelkohlenstoff und scheidet sich aus diesen Lösungen wieder amorph ab, lässt sich überhaupt auf keine Weise wieder in den krystallisirbaren Zustand überführen. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt geht die gelbe Farbe immer mehr in Roth über, nach dem Erhitzen auf 250⁰ bleibt beim Erkalten eine gelbrothe, weiche Masse und bei 280⁰ beginnt Verkohlung, wobei weisse, zu öligen Tropfen sich condensirende Dämpfe auftreten. Die alkoholische Lösung wird nicht von Metallsalzen und Gerbsäure gefällt. Das Hydrocarotin wird nicht verändert von: Aetzbaryt, Aetznatron, Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium, verdünnten Mineralsäuren, trockner Salzsäure, schwefliger Säure, concentrirter Salpetersäure, Braunstein oder chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure, Bleisuperoxyd, übermangansaurem Kalium u. s. w. Schmelzendes Kalihydrat verwandelt es in einen gelben, amorphen, in Alkohol und Wasser nicht, in Aether schwer, in Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht löslichen Körper. Rauchende Salpetersäure löst es schon in der Kälte und Wasser fällt ein weisses Pulver, das leicht in absolutem Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Schwefelkohlenstoff löslich ist und daraus sich wieder amorph abscheidet. Ein Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure scheint dasselbe Product hervorzubringen, die Krystallblättchen laufen zu runden, auf der Flüssigkeit schwimmenden Tropfen zusammen, die amorph erstarren; diese Verbindung ist stickstoffhaltig.

Concentrirte Schwefelsäure färbt das Hydrocarotin feurig roth, löst es in gelinder Wärme mit derselben Farbe und Wasser fällt ein dem amorphen Hydrocarotin gleichendes Product.

Chlor, Brom und Jod bilden Substitutionsproducte. — Das Chlorproduct ($C_{18}H_{26}Cl_4O$?) ist schwer löslich in kochendem gewöhnlichem Weingeist und wird durch Wasser aus der Lösung in Aetherweingeist als weisses Pulver gefällt; es ist in Aether, absolutem Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht löslich mit gelber Farbe, scheidet

sich daraus als gelbe harzige Masse ab, färbt sich bei 80° dunkelroth und erweicht und bei 118° laufen die Tröpfchen zu einer zähen, dunkelrothen Flüssigkeit zusammen. — Im Bromdampf bildet sich eine rothbraune, blasige Masse, die in absolutem Alkohol fast nicht, in kochendem Aether schwer, in Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht löslich ist und nicht krystallisirt; aus der ätherischen Lösung wird sie durch Alkohol als gelbes Pulver, $C_{18}H_{27}Br_3O$, gefällt, das bei 162° sich dunkler färbt und erweicht und schon bei 170° sich schwärzt und zersetzt. Beim Erwärmen der ätherischen Lösung mit alkoholischer Kalilösung färbt sie sich roth und hinterlässt beim Verdunsten einen gelbrothen, bromfreien Körper, der sich mit blutrother Farbe in concentrirter Schwefelsäure löst; vielleicht bildet sich Carotin nach der Gleichung:

$$C_{18}H_{27}Br_3O + 3KHO = \underset{\text{Carotin.}}{C_{18}H_{24}O} + 3KBr + 3H_2O.$$

Im directen Sonnenlichte dem Joddampfe ausgesetzt nimmt das Hydrocarotin eine schwarze Farbe an und scheint $C_{18}H_{29}JO$ geworden zu sein; das Product ist schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff, wird aus der ätherischen Lösung durch Alkohol als gelblichweisses Pulver gefällt, färbt sich bei 70° dunkelroth und erweicht und wird über 80° dickflüssig. Das Hydrocarotin bildet wahrscheinlich wie das Carotin in niedriger Temperatur Hydrate.

Carthamin, $C_{14}H_{16}O_2$ (Schlieper, Ann. 58, 357). — Es kommt zugleich mit einem gelben Farbstoff im Saflor, den Blüthen von Carthamus tinctorius, vor. — Der Saflor wird mit Wasser vom gelben Farbstoff befreit, der Rückstand mit Sodalösung zum Brei angerührt, nach einigen Stunden abgepresst, die Flüssigkeit fast mit Essigsäure neutralisirt, Baumwolle hineingelegt, auf welche sich alles Carthamin niederschlägt, wenn nur die alkalische Reaction durch nach und nach zugesetzte Essigsäure aufgehoben wird; die Baumwolle wird nach 24 Stunden herausgenommen, ausgewaschen, mit verdünnter Sodalösung eine halbe Stunde in Berührung gelassen und die abgegossene Flüssigkeit mit Citronensäure versetzt, welche das Carthamin als rothen Niederschlag fällt; dasselbe wird zuerst durch Decantiren, dann auf dem Filter ausgewaschen, in heissem Weingeist gelöst, der Weingeist durch Destillation entfernt und der Rückstand im Vacuum verdunstet, wobei sich das Carthamin in grünschillernden, dicken Krusten abscheidet und endlich noch durch Waschen mit Wasser von einem gelben, durch Oxydation entstandenen Farbstoff befreit wird. — Das Carthamin ist ein dunkelbraunrothes, grünlich schillerndes, nicht krystallinisches Pulver, in dünnen Schichten oder in weingeistiger Lösung schönste Purpurfarbe zeigend, sehr schwer löslich in Wasser, viel löslicher in Weingeist, nicht löslich in Aether; die wässrige und alkoholische Lösung zersetzen sich beim Kochen. Kohlensaure und kaustische Alkalien lösen es mit tief gelbrother Farbe, die beim Stehen immer heller gelb wird, indem das Carthamin sich zersetzt; die ammoniakalische Lösung giebt mit Sublimat einen rothen, mit Eisenchlorid einen braunrothen, mit Kupfervitriol einen schwarzen Niederschlag, welcher eine Verbindung von Kupferoxydul mit einem gelben Farbstoff zu sein scheint, mit Bleizucker einen rothbraunen Niederschlag, der wechselnde Mengen Blei enthält. Das Carthamin hebt nicht die alka-

lische Reaction der Alkalien auf. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit rother Farbe gelöst, von Wasser nicht wieder gefällt; Salpetersäure löst es beim Erwärmen zu einer gelben Flüssigkeit, ebenso verhält sich schweflige Säure. — Das Carthamin wird zur Schminke und zum Rothfärben der Seide benutzt.

Saflorgelb. — Der wässrige Auszug des Saflors wird mit Essigsäure angesäuert, mit Bleizucker Gummi u. s. w. und aus dem Filtrat mit Ammoniak die Verbindung des Bleioxyds mit dem gelben Farbstoff gefällt; der Niederschlag wird mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, das Filtrat in einer Retorte abgedampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen und der Auszug wieder bei Luftabschluss verdampft, worauf Wasser den reinen Farbstoff mit schön gelber Farbe löst. — Die Lösung reagirt sauer, zersetzt sich bald an der Luft unter Abscheidung einer braunen Materie, namentlich rasch in der Wärme und giebt mit Bleizucker und Ammoniak einen dunkelgelben, flockigen Niederschlag.

Caryophyllin, $\mathrm{C}_{10}\mathrm{H}_{16}\mathrm{O}$ (Lodibert, Buchn. Repert. 22, 134. Bonastre, ibid. Dumas, Ann. 9, 73. Mylius, Journ. f. prakt. Chem. 22, 105. Jahn, Ann. 19, 333. Muspratt, Jahresber. 1850, 510). — Ostindische Gewürznelken lässt man so lange mit kaltem Weingeist übergossen stehen (14 Tage), als sich der krystallinische Absatz noch vermehrt, den man mit heisser Natronlauge abwäscht und aus Weingeist umkrystallisirt. — Weisse, seideglänzende, strahlig vereinigte Nadeln, ohne Geruch und Geschmack, nicht in Wasser und kaltem Weingeist, aber in kochendem Weingeist, Aether und Terpentinöl löslich; im Luftstrome lassen sie sich zwischen 280^0 und 290^0 ohne vorher zu schmelzen sublimiren. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit rother Farbe, Wasser fällt sie wieder unverändert; kochende Salpetersäure verwandelt sie in ein Harz.

Cascarillin (Duval, Journ. de Pharm. [3.] 8, 91). — Es ist der bittere Bestandtheil der Rinde von Croton eleuteria. — Der wässrige Auszug der Rinde wird mit Bleizucker ausgefällt, das Blei aus dem Filtrat mit Schwefelwasserstoff entfernt und die wieder filtrirte und concentrirte Flüssigkeit mit Thierkohle behandelt; sie wird darauf in gelinder Wärme verdunstet, der beim Erkalten sich bildende Niederschlag mit kaltem Weingeist gewaschen und aus heissem Weingeist unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. — Farblose, mikroskopische Nadeln von bitterem Geschmack, wenig in Wasser, leichter in Alkohol und Aether löslich, in der Hitze erst schmelzend und sich dann zersetzend; von concentrirter Schwefelsäure werden sie mit rother, von Salzsäure mit violetter Farbe gelöst.

Castorin (Brandes, Archiv d. Pharm. 16, 281. Winckler, Magazin d. Pharm. 13, 171). — Es findet sich im Castoreum. — Aus der heiss bereiteten weingeistigen Lösung setzen sich beim Erkalten zuerst Fette, beim Verdunsten der Mutterlauge Krystalle des Castorins ab. — Farblose, schwach nach Castoreum riechende Nadeln, die in kochendem Wasser schmelzen und sich mit den Wasserdämpfen zu verflüchtigen scheinen, in Aether leicht, in kaltem Alkohol schwierig löslich sind. — Das Castorin löst sich in heisser, verdünnter Schwefelsäure, in concentrirter Essigsäure und in den Alkalien.

Cathartin (Lassaigne und Feneulle, Ann. de Chim. et de Phys. 16, 18). — Es ist der purgirend wirkende Bestandtheil der Sennesblätter (Sennae tripolitanae). Der heiss bereitete weingeistige Auszug der Blätter wird verdampft, der Rückstand mit Wasser behandelt, der wässrige Auszug mit Bleizucker gefällt und das mit Schwefelwasserstoff vom Blei befreite Filtrat verdunstet. — Das Cathartin bleibt beim Verdunsten der Flüssigkeit als gelbbraune, amorphe Masse, die bitter schmeckt, in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether löslich ist, von den Alkalien gebräunt und von basisch essigsaurem Blei und Gerbsäure gelb gefällt wird.

Nach Hubert soll der Bitterstoff in den reifen Beeren von Rhamnus cathartica identisch mit dem Cathartin der Sennesblätter sein, welches Binswanger und Winckler (Jahresber. 1849, 488) nicht bestätigen konnten. Aus dem ausgepressten Saft der unreifen Beeren von Rhamnus cathartica erhielt Winckler (Jahresber. 1852, 679) beim Abdampfen, Ausziehen des Rückstandes mit heissem absolutem Alkohol, Fällen der Lösung mit Aether und Verdunsten der Aether-Weingeistlösung den als Rhamno-Cathartin bezeichneten Bitterstoff.

Chelidoxanthin (Probst, Ann. 29, 128). — Es findet sich im Kraut, der Wurzel und Blüthe von Chelidonium majus. — Die mit Schwefelsäure ausgezogene Wurzel wird wiederholt mit heissem Wasser erschöpft, Bleizuckerlösung zur gelben Lösung gefügt, so lange noch ein Niederschlag entsteht; die überstehende Flüssigkeit mit überschüssigem Bleizucker vermischt, Schwefelwasserstoff hindurchgeleitet, das Schwefelblei mit Wasser gewaschen, bis es anfängt gelb und bitter abzulaufen, und dann mit Wasser ausgekocht. Der gelbe Auszug wird zur Trockne gebracht, der fein zerriebene Rückstand mit Ammoniak, dann mit Aether digerirt und das Unlösliche mit absolutem Alkohol ausgezogen; die alkoholische Lösung wird wieder verdunstet, nochmals der Rückstand in der Kälte mit verdünnter Schwefelsäure, Ammoniak und Aether gewaschen, das rein gelbe Chelidoxanthin im heissen Wasser gelöst und durch langsames Verdunsten, jedoch nur schwierig, in Krystallen erhalten. — Gelbe, kurze Nädelchen oder bröckliche Masse, nicht in Aether, schwer in kaltem Alkohol und Wasser, leichter in heissem Wasser mit gelber Farbe löslich. Die Lösung ist sehr bitter, wird durch Säuren und Alkalien nicht verändert, löst sich mit gelbbrauner Farbe unter Gasentwickelung in concentrirter Schwefelsäure und die Lösung wird mit Wasser gelb ohne sich zu trüben.

Chimaphilin (Fairbank, Jahresber. 1860, 547). — Findet sich in Pyrola umbellata, aus der mit verdünntem Alkohol eine Tinctur bereitet wird, die man mit Chloroform schüttelt und letzteres dann der freiwilligen Verdunstung überlässt; das Ausgeschiedene wird aus Alkohol umkrystallisirt; bei der Destillation der Pflanze mit Wasser verflüchtigt sich das Chimaphilin mit den Wasserdämpfen. — Lange, goldgelbe Nadeln, schmelzbar und sublimirbar, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, den flüchtigen und fetten Oelen.

Chlorophyll. — Den in den grünen Pflanzentheilen, namentlich den Blättern, vorkommenden grünen Farbstoff hat man Chlorophyll oder Blattgrün genannt. Die über ihn gemachten Angaben sind so abweichend, dass es unmöglich ist, ein klares Bild seiner Natur zu gewinnen; es ist sogar noch sehr fraglich, ob überhaupt in den verschiedenartigen Blättern ein und derselbe Farbstoff vorkommt. — Die ersten Untersuchungen sind von Berzelius (Ann. 27, 296) ausgeführt. — Frische Blätter von Sorbus Aria werden zerquetscht und in einem Extractionsapparat mit Aether ausgezogen; der beim Verdunsten der Aetherlösung bleibende Rückstand wird mit heissem Alkohol behandelt, das beim Erkalten sich abscheidende Wachs entfernt, die alkoholische Lösung wieder eingedampft, der Rückstand in starker Salzsäure gelöst, mit Wasser wieder gefällt, nochmals in starker Kalilauge gelöst und daraus durch Essigsäure abgeschieden. — Das so dargestellte (durch die angewandten Reagentien wahrscheinlich schon veränderte) Chlorophyll ist nach dem Trocknen und Zerreiben ein grasgrünes Pulver, schmilzt über 200° unter Zersetzung, löst sich nicht in Wasser, mit grüner Farbe in Weingeist, Aether, den flüchtigen und fetten Oelen, concentrirter Schwefelsäure und Salzsäure und wird durch Wasser aus der Lösung in dieser Säure wieder gefällt; auch Alkalien lösen es mit grüner Farbe. Zink entfärbt die salzsaure Lösung des Chlorophylls, aber beim Abdampfen im Wasserbade wird sie wieder grün. — Ein nach dieser Methode dargestelltes

Chlorophyll, welches von Mulder (Ann. 52, 421) analysirt wurde, besass eine der Formel $C_9H_9NO_4$ entsprechende Zusammensetzung. — Pfaundler (Ann. 115, 37) presste frisches Gras aus, erhitzte die Flüssigkeit zum Sieden, presste das gerinnende Eiweiss, welches das Chlorophyll einschloss, aus und behandelte es nach dem Zerkleinern mit Alkohol; der weingeistige Auszug hinterliess nach dem Abdestilliren eine dunkelgrüne, weiche Gallerte, die nach dem Anrühren mit siedendem Wasser sich beim Stehen in eine dunklere, am Boden befindliche Masse und eine heller gefärbte Flüssigkeit theilte; letztere wurde abgegossen, der Bodensatz in heisser Salzsäure gelöst und das Filtrat mit heissem Wasser gefällt. — Das sich in grünen Flocken ausscheidende Chlorophyll war nach dem Trocknen ein dunkelblaues Pulver, löste sich in Alkohol und Aether mit dunkler, im auffallenden Lichte blutrother, im durchscheinenden gelbgrüner Farbe, in Schwefelkohlenstoff mit braungelber, in Salzsäure mit grasgrüner Farbe; auch in verdünnter Kalilauge löste es sich. Dieses Chlorophyll enthielt keinen Stickstoff, hinterliess aber eine eisenhaltige Asche und war zusammengesetzt $C = 60{,}8$; $H = 6{,}3$; $O = 32{,}9$.

Nach Verdeil (Jahresber. 1851, 374) ist das den grünen Pflanzentheilen mit Alkohol oder Aether entzogene Chlorophyll ein Gemenge eines farblosen Fettes mit einem eisenhaltigen Farbstoff. — Eine siedende alkoholische Lösung dieses Farbstoffs scheidet auf Zusatz von wenig Kalkmilch den Farbstoff vollständig ab, während das Fett gelöst bleibt; der Niederschlag wird mit Salzsäure und Aether zersetzt und die obere ätherische Flüssigkeit verdunstet, welche das reine Chlorophyll hinterlässt. — Dass der Eisengehalt wesentlich für die Bildung des Chlorophylls ist, scheint auch aus Versuchen von Salm-Horstmar (Ueber die Nahrung der Pflanzen. 1856) und von Pfaundler (l. c.) zu folgen: Beide beobachteten, dass Pflanzen in einem vollkommen eisenfreien Medium gezogen, sehr bleich wurden und bald anfingen zu kränkeln, nach Zusatz von etwas Eisen aber dunkelgrüne Farbe annahmen und zur normalen Entwickelung gelangten.

Sachs (Jahresber. 1859, 561) nimmt an, dass im Plasma ein Stoff enthalten ist, der die chemische Constitution des Chlorophylls bereits besitze, aber noch eines chemischen Impulses bedürfe, um Grün zu werden; dieses farblose Chlorophyll soll nicht sowohl durch Einwirkung des Lichtes, als vielmehr durch activen Sauerstoff grün werden. Das Plasma in den Zellen, welche fähig sind am Lichte in kurzer Zeit grün zu werden, enthält einen Stoff, der durch concentrirte Schwefelsäure momentan spangrün gefärbt wird, und ein gleiches Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure zeigen die hellgrünen Chlorophyllkörner. Dieses angenommene farblose Chlorophyll ist von Sachs Leukophyll genannt.

Cnicin (Scribe, Ann. 44, 298). — Es findet sich in den Blättern von Centaurea benedicta und C. calcitrapa, sowie in anderen Pflanzen der Cynarocephaléen. — Weisse, seideglänzende Nadeln, leicht in Weingeist und Holzgeist, kaum in Aether und kaltem Wasser löslich; in heissem Wasser sind sie ziemlich löslich und bei anhaltendem Kochen trübt sich die Lösung und scheidet einen öligen Körper ab; die weingeistige Lösung lenkt die Polarisationsebene nach rechts ab. Das Cnicin zersetzt sich beim Erhitzen. Concentrirte Schwefelsäure löst das Cnicin mit rother Farbe; concentrirte Salzsäure färbt sich mit

ihm grün und beim Erwärmen scheiden sich aus der Flüssigkeit ölige, harzig erstarrende Tropfen ab.

Columbin, $C_{21}H_{22}O_7$. — Von Wittstock in der Columbowurzel (von Cocculus palmatus) entdeckt, von Liebig analysirt und später von Bödecker (Ann. 69, 37) untersucht. — Der weingeistige Auszug der Wurzel wird im Wasserbade zur Trockne gebracht, der Rückstand mit Wasser behandelt und die trübe Lösung mit dem gleichen Volum Aether einige Mal geschüttelt; aus den filtrirten und eingemengten ätherischen Lösungen scheidet sich das Columbin ab, das durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt wird. — Farblose, rhombische, bitter schmeckende Prismen, wenig in kaltem Wasser, Alkohol und Aether, in 30 bis 40 Th. kochendem Alkohol und auch in Kali löslich, aus welcher Lösung es durch Säuren wieder gefällt wird; Metallsalze bringen in den Columbinlösungen keinen Niederschlag hervor. Es schmilzt in gelinder Wärme.

Cubebin ($C_{14}H_{14}O_4$?) (Capitaine und Soubeiran, Ann. 31, 190). — Es kommt im Cubeben-Pfeffer, den Früchten von Piper Cubeba vor. — Die mit Aether behandelten Früchte werden mit Weingeist behandelt, der verdunstete weingeistige Auszug mit Aetzkali übergossen und das sich abscheidende Cubebin nach dem Waschen mit Wasser aus Weingeist umkrystallisirt. — Die mit einem Sechstel Aetzkalk gemischten Cubeben werden mit Weingeist ausgezogen, der beim Verdunsten des Weingeistes bleibende Rückstand mit verdünntem Kali behandelt und das darin Unlösliche aus Weingeist unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt (Schuck, Jahresber. 1852, 670). — Kleine, weisse Nadeln, in kaltem Wasser und Weingeist kaum, in heissem Weingeist leicht, in Aether etwas löslich, bei 120° schmelzend und nicht unzersetzt flüchtig. Es reagirt nicht auf Pflanzenfarben.

Curcumin (Vogel, Ann. 44, 297). — Es ist der gelbe Farbstoff der Curcumawurzel. Die gepulverte Wurzel wird mehrere Mal mit kochendem Wasser und der getrocknete Rückstand mit heissem Alkohol ausgezogen; der weingeistige Auszug wird zur Trockne gebracht, in Aether gelöst, der beim Verdunsten der ätherischen Lösung bleibende Rückstand in Alkohol gelöst, mit Bleizucker das Curcumin gefällt, der in Wasser vertheilte Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt und aus dem gebildeten Schwefelblei das Curcumin mit Aether ausgezogen. — Beim Verdunsten der ätherischen Lösung setzt es sich als zimmtfarbene, durchscheinende, blättrige, nicht krystallinische Masse ab, die ein gelbes Pulver giebt, sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und den flüchtigen Oelen löst, schon bei 40° schmilzt und im Sonnenlichte allmälig bleicht. — Concentrirte Säuren lösen das Curcumin mit rother Farbe, Wasser fällt es wieder in gelben Flocken; von Salpetersäure wird es zersetzt. Alkalien lösen es mit rothbrauner Farbe. Curcumapapier wird von einer weingeistigen Borsäurelösung orangeroth gefärbt, welche Farbe durch Alkalien schön blau wird.

Elaterin ($C_8H_{10}O_2$?) (Morrus, Ann. 2, 366. Marquart, Ann. 12, 255. Zwenger, Ann. 43, 359). — Es findet sich im Elaterium, dem eingedampften Saft der Früchte von Momordica elaterium. Dasselbe wird mit absolutem Alkohol ausgekocht, der Auszug concentrirt, mit Wasser vermischt und das niederfallende Elaterin durch Waschen mit Aether und Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt. — Farblose, glänzende Tafeln, nicht in Wasser, wenig in Aether, leicht in Alkohol löslich, weder sauer noch alkalisch reagirend, bei 200° schmelzend und sich in höherer Temperatur unter Entwickelung scharfer Dämpfe zersetzend. In verdünnten Alkalien und Säuren ist es nicht löslich. — Innerlich genommen wirkt das Elaterin stark brechenerregend und purgirend.

Ergotin (Wiggers, Ann. 1, 171). — Es ist der giftige Bestandtheil des Mutterkorns (Secale cornutum). Dieses wird nach dem Pulvern mit Aether und der Rückstand mit kochendem Alkohol ausgezogen, der weingeistige Auszug verdunstet und mit Wasser vermischt, welches das Ergotin fällt. — Braunrothes,

eigenthümlich riechendes und bitterlich schmeckendes Pulver, nicht in Wasser und Aether, leicht in Alkohol löslich, beim Erhitzen sich zersetzend ohne vorher zu schmelzen. Von Alkalien und concentrirter Essigsäure wird es gelöst, aber nicht von den verdünnten Säuren; auf Pflanzenfarben reagirt es nicht. — Das Ergotin wirkt giftig.

Frangulin, Rhamnoxanthin ($C_6H_6O_3$?). — Es wurde zuerst von Buchner (Ann. 87, 218) in der Wurzelrinde von Rhamnus frangula, dann von Casselmann (Ann. 104, 77) in der Rinde und von Phipson (Jahresber. 1858, 473) im Bast und in den Gefässen der Markhülle der Faulbaumzweige entdeckt. — Die zerkleinerte Faulbaumrinde wird mehrmals kochend mit ammoniakhaltigem Wasser ausgezogen, der colirte Auszug mit Salzsäure vermischt und der nach mehreren Wochen gebildete Niederschlag nach dem Auswaschen mit heissem Alkohol unter Zusatz von Bleizucker behandelt; die filtrirte Lösung wird mit Bleioxydhydrat oder basisch essigsaurem Blei geschüttelt und der Niederschlag, welcher alles Frangulin enthält, mit verdünntem Weingeist übergossen und mit Schwefelwasserstoff zerlegt; das gebildete Schwefelblei wird mit kochendem Alkohol ausgezogen, das Filtrat mit wenig Wasser verdünnt und das sich abscheidende Frangulin durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt (Casselmann). Der Abdampfrückstand des alkoholisch-ätherischen Auszugs der Wurzelrinde wird sublimirt (Buchner). Die Faulbaumzweige lässt man in Schwefelkohlenstoff liegen, verdunstet die goldgelbe Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur, wäscht den Rückstand mit kaltem Alkohol und krystallisirt ihn aus Aether um (Phipson). — Citronengelbe, matt seideglänzende, krystallinische Masse, die unter dem Mikroskop quadratische Tafeln erkennen lässt, bei etwa 249° schmilzt und dabei theilweise unzersetzt sublimirt, sich fast nicht in Wasser und Aether, in 160 Th. warmem Alkohol (80 Proc.) und in fetten Oelen, Terpentinöl und Benzol löst. Alkalien lösen es mit Purpurfarbe, Säuren fällen es wieder gelb; Metallsalze fällen es nicht, dagegen wird es von den meisten Oxydhydraten aus der Lösung abgeschieden. Auch concentrirte Schwefelsäure löst es mit rother Farbe und Wasser fällt es wieder; concentrirte Salpetersäure löst es in der Kochhitze, beim Erkalten krystallisirt es unverändert heraus; rauchende Salpetersäure verwandelt es in der Wärme in Oxalsäure und Nitrofrangulinsäure, $C_{20}H_{11}(NO_2)_5O_9$ (?). — Das Frangulin wird vorsichtig in der Wärme mit rauchender Salpetersäure behandelt, Wasser zugefügt, im Wasserbade bis fast zur Trockne gebracht, mit Wasser ausgewaschen, bis dieses dunkelroth abläuft, und der Rückstand aus kochendem Wasser — dem man nach der Lösung etwas Salpetersäure oder Salzsäure zufügt — umkrystallisirt. — Aus Wasser krystallisirt die Nitrofrangulinsäure in kleinen, gelben Krystallen, aus Alkohol in langen, seideglänzenden, sternförmig gruppirten, orangerothen Nadeln, die bitterlich adstringirend schmecken, beim Erhitzen verpuffen, sich in kaltem Wasser wenig, in kochendem mit dunkelrother Farbe lösen und daraus beim Erkalten langsam, nach Zusatz von Säure rascher herauskrystallisiren, in der geringsten Menge Aether oder Alkohol sich mit dunkelrother Farbe lösen. Alkalien lösen sie mit violettrother Farbe, die Salze der alkalischen Erden und Bleisalze bringen in der Lösung feuerrothe Niederschläge hervor. — Schwefelwasserstoff färbt die rothe Lösung der Nitrofrangulinsäure unter Fällung von Schwefel veilchenblau. — Nitrofrangulinsaures Silber, $C_{20}H_{10}Ag(NO_2)_5O_9$ (?). Salpetersaures Silber fällt die wässrige oder alkoholische Lösung der Säure und der Niederschlag krystallisirt in zinnober-

rothen Nadeln, die leicht in Alkohol, Aether und heissem Wasser, wenig in kaltem Wasser löslich sind und beim Erhitzen verpuffen.

Hämatoxylin, $C_{16}H_{14}O_6$. — Es wurde von Chevreul aus dem Blauholzextract (von Haematoxylon Campechianum) abgeschieden und von Erdmann (Ann. 44, 292) und Hesse (Ann. 109, 332) untersucht. — Der gepulverte und mit Quarzsand gemengte Blauholzextract wird einige Tage mit dem fünf- bis sechsfachen Volum Aether übergossen stehen gelassen, von der abgegossenen ätherischen Lösung der Aether abdestillirt, der zurückbleibende Syrup mit Wasser vermischt und in einem lose bedeckten Gefässe aufbewahrt; die nach einigen Tagen angeschossenen Krystalle werden mit kaltem Wasser gewaschen und abgepresst. Durch Umkrystallisiren aus Wasser, dem etwas saures schwefligsaures Ammonium oder Natrium zugesetzt ist, kann es in grösseren, völlig farblosen Krystallen erhalten werden. — Das Hämatoxylin schiesst in Krystallen mit 3 Mol. oder mit 1 Mol. Krystallwasser an, schmeckt süss, löst sich wenig in kaltem, mehr in heissem Wasser und auch in Alkohol und Aether. Die Krystalle mit $3H_2O$ verwittern, schmelzen bei 100° bis 120° in ihrem Krystallwasser und verkohlen in höherer Temperatur. — Eine kalt gesättigte Boraxlösung löst das Hämatoxylin weit leichter als Wasser, kann in der Wärme so viel auflösen, dass sie syrupförmig wird; sie reagirt nicht mehr alkalisch, setzt beim Abdampfen keine Krystalle von Hämatoxylin ab und wird auch nicht durch absoluten Alkohol oder ein Gemisch desselben mit Aether gefällt. Lässt man einige Tropfen Säure in die Flüssigkeit fallen, so geräth sie in Bewegung und verwandelt sich in einen Krystallbrei, der sich bald in körnige Krystalle, $C_{16}H_{14}O_6 + H_2O$, umsetzt. Lässt man in die Lösung concentrirte Kochsalzlösung (oder auch Chlorkalium, Chlorammonium, saures schwefligsaures Ammonium, dagegen nicht oxalsaures Kalium, schwefelsaures, phosphorsaures und kohlensaures Natrium) tropfen, so umkleidet sich jeder Tropfen mit einer amorphen Masse und beim Umrühren entsteht eine schleimige Flüssigkeit, aus der sich nach kurzer Zeit amorphes Hämatoxylin als fadenziehende Masse absetzt; dieses löst sich in kochendem Wasser und Alkohol ziemlich leicht und setzt sich beim Erkalten wieder in derselben Form ab, nach Zusatz eines Tropfens Säure krystallisirt aber $C_{16}H_{14}O_6 + H_2O$. Das amorphe Hämatoxylin setzt sich auch aus einer Lösung der krystallisirten Verbindung in unterschwefligsaurem Natrium ab. Das krystallisirte Hämatoxylin lenkt die Polarisationsebene nach rechts ab, die Boraxlösung ist zuweilen optisch unwirksam, was dann wahrscheinlich von dem Vorkommen des amorphen Hämatoxylins in derselben herrührt.

Kochende Kalilauge und Salzsäure wirken nicht auf das Hämatoxylin ein, rauchende Schwefelsäure erzeugt keine Sulfosäure, Chlor bildet damit eine braune, nicht krystallisirbare Masse und Salpetersäure oxydirt es zu Oxalsäure. Hefe bei 30° und Emulsin bei 45° lassen es fast vollständig unverändert. Barytwasser, Bleizucker und Kupfervitriol fällen aus der Hämatoxylinlösung weisse, an der Luft blau werdende Niederschläge; Goldlösung, Silberlösung und die kalische Kupferlösung werden von der Hämatoxylinlösung reducirt; Alaunlösung wird roth gefärbt, ohne dass ein Niederschlag entsteht.

Das Hämatoxylin wird von Ammoniak bei Luftabschluss mit purpurrother Farbe gelöst, welche bei Luftzutritt immer dunkler roth wird und dann mit Essigsäure einen braunrothen Niederschlag von Hämatein, oder wenn man die ammoniakalische Lösung unter zeitweisem Zusatz von etwas Ammoniak verdunsten lässt, violettschwarze Krystalle von Hämatein-Ammonium liefert:

$$\underset{\text{Hämatoxylin.}}{C_{16}H_{14}O_6} + NH_3 + O = \underset{\text{Hämatein-Ammonium.}}{C_{16}H_9(NH_4)O_5} + 2H_2O.$$

Hämatein. — Aus der Ammoniumlösung wird es durch Essigsäure als braunrother, voluminöser Niederschlag gefällt, der beim Trocknen dunkelgrün, metallisch glänzend wird und ein rothbraunes Pulver liefert. In kaltem Wasser ist es wenig, in heissem mehr mit gelbbrauner Farbe löslich; auch von Alkohol, aber wenig von Aether wird es gelöst; Kali und Ammoniak bilden blaue, an der Luft braun werdende Lösungen. Die wässrige Auflösung des Hämateins wird von Schwefelwasserstoff entfärbt, es entsteht aber kein Hämatoxylin, sondern beim Verdunsten tritt die braune Färbung des Hämateins wieder auf. Dieses Hämatein ist nach Erdmann's Analyse annähernd $C_{16}H_{12}O_6$ zusammengesetzt.

Nach Hesse verliert das Hämatein-Ammonium über Schwefelsäure das Ammoniak fast vollständig und besitzt nach dem Trocknen bei 130° die Zusammensetzung $C_{16}H_{10}O_5$; es ist ein schwarzviolettes Pulver mit grünlichem Schimmer, sehr hygroskopisch und mit prächtiger Purpurfarbe löslich in Ammoniak.

Hämatein-Ammonium. — Hämatoxylin wird in einer Digerirflasche mit einer zur Bildung dieser Verbindung unzureichenden Menge Ammoniakflüssigkeit gekocht und die warm filtrirte Flüssigkeit in einem flachen Gefässe lose bedeckt 2 bis 3 Tage stehen gelassen, während dem von Zeit zu Zeit etwas Ammoniak zugefügt wird. Die Krystallkruste wird von der Mutterlauge getrennt und zwischen Papier gepresst, lässt sich aber der leichten Zersetzbarkeit wegen nicht umkrystallisiren; beim Kochen mit einer Lösung von saurem schwefligsaurem Ammonium muss sie eine vollkommen klare Lösung bilden.

Das Hämatein-Ammonium besteht aus violettschwarzen, mikroskopischen Prismen, löst sich in Wasser mit Purpurfarbe, in Alkohol mit braunrother Farbe, giebt mit den meisten Metallsalzen blau gefärbte Niederschläge, wird von Schwefelwasserstoff entfärbt und liefert beim Abdampfen dann farblose Krystalle von Hämatoxylin. — Da das Hämatein-Ammonium sich sehr rasch unter Verlust von Wasser und Ammoniak zersetzt, über Schwefelsäure das Ammoniak vollständig und das Wasser grösstentheils verliert, so ist die Zusammensetzung schwierig zu ermitteln. Nach Hesse's gut stimmenden Analysen ist sie $C_{16}H_9(NH_4)O_5 + 4H_2O$, nach Erdmann's nähert sie sich der Formel $C_{16}H_{10}(NH_4)_2O_6$.

Helenin, $C_{21}H_{28}O_3$. — Es findet sich in der Alantwurzel (von Inula Helenium) und wurde von Geoffroy entdeckt, von Dumas (Ann. 15, 159) und am ausführlichsten von Gerhardt (Ann. 34, 192; 52, 389) untersucht. — Die frische Wurzel wird mit heissem Alkohol ausgezogen, der Alkohol abdestillirt und das beim Erkalten sich abscheidende He-

lenin durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. — Aus dem weingeistigen Auszug der Wurzel scheidet das drei- bis vierfache Volum Wasser das Helenin weiss und fast vollständig ab (Delffs, Jahresber. 1850, 510). — In geringen Mengen geht das Helenin bei der Destillation der Wurzel mit Wasser mit über. — Vierseitige, vollkommen weisse Prismen, fast ohne Geruch und Geschmack, leichter als Wasser und nicht löslich darin, leicht löslich in Weingeist, Aether und den flüchtigen Oelen, bei 72° schmelzend und bei 275° bis 280° unter Zersetzung siedend; wird es nur kurze Zeit in gelinder Wärme geschmolzen, so erstarrt es wieder krystallinisch, erhält man es einige Minuten geschmolzen, so erstarrt es zu einer harzigen Masse. Wässrige und weingeistige Alkalien lassen das Helenin unverändert, beim Erhitzen mit Natronkalk auf 250° entwickelt sich Wasserstoff und Salzsäure fällt aus der wässrigen Lösung des Rückstandes gelbe, harzige Flocken. Salzsäuregas wird bei gewöhnlicher Temperatur reichlich vom Helenin absorbirt, es färbt sich dabei violett, wird flüssig und stösst an der Luft Chlorwasserstoff aus. — Chlorgas wirkt nur in der Wärme ein; es entwickelt sich Salzsäure und wird ein harziges Product gebildet, das leicht in Aether und heissem Alkohol löslich ist und durch Wasser aus dieser Lösung als gelbes Pulver gefällt wird. Je nach der Dauer der Einwirkung entstehen verschiedene Substitutionsproducte. — Beim Erhitzen des Helenins mit Salpetersäure, bis sich das Product vollständig in Ammoniak löst, entsteht eine durch Wasser fällbare gelbe Verbindung, die sich in Weingeist löst und durch Wasser wieder als gelbe, pulverige Masse (Nitrohelenin) abgeschieden wird; sie löst sich leicht in Ammoniak mit rother Farbe und verwandelt sich bei längerem Kochen mit Salpetersäure in Oxalsäure. — Concentrirte Schwefelsäure löst das Helenin in der Kälte mit rother Farbe, die bald in Schwarz übergeht und dann eine Sulfosäure — Sulfoheleninsäure — enthält.

Beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid bildet sich ein Kohlenwasserstoff, Helenen, $C_{19}H_{26}$ (?), nach der Gleichung:

$$C_{21}H_{28}O_3 = 2\,CO + H_2O + C_{19}H_{26}.$$

Das Helenen ist nach der Rectification ein farbloses Oel, leichter als Wasser, von scharfem Geschmack und schwachem Geruch nach Aceton, siedet zwischen 285° bis 295°, löst sich in erwärmter, rauchender Schwefelsäure unter Bildung einer Sulfosäure, deren Bariumsalz $C_{19}H_{25}BaSO_3$ zusammengesetzt sein soll.

Hesperidin (Lebreton, Journ. de Pharm. 14, 377. Widemann, Buchn. Repert. 32, 207). — Es kommt in dem weissen, schwammigen Theil der Pomeranzen- und Citronenschalen vor. — Dieser wird mit Wasser ausgekocht, der Auszug nach dem Sättigen mit Kalkmilch zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit Weingeist ausgezogen und die beim Verdunsten der Lösung bleibende Masse mit 20 Th. Essig behandelt, aus welchem sich nach 8 Tagen das Hesperidin abscheidet, welches wiederum aus Weingeist umkrystallisirt wird. — Weisse, seideglänzende Nadeln, ohne Geruch und Geschmack, nicht in kaltem, in 60 Th. kochendem Wasser, leicht in kochendem Alkohol, nicht in Aether löslich; sie schmelzen in gelinder Hitze und zersetzen sich in höherer Temperatur. Das Hesperidin wird bei anhaltendem Kochen mit Wasser zersetzt; von Alkalien wird es leicht gelöst; mit concentrirter Schwefelsäure giebt es eine gelbe, allmälig roth werdende Lösung; von heisser Salpetersäure wird es in Oxalsäure verwandelt.

Kämpherid (Brandes, Ann. 32, 311). — Es kommt in der Wurzel von Kaempheria Galangae vor. — Die zerstossene Wurzel wird in einem Deplacirungsapparat mit Aether behandelt, der beim Verdunsten des Aethers bleibende Rückstand in warmem Weingeist gelöst, aus welchem sich bei freiwilligem Verdunsten zuerst eine braune Masse, später Krystalle von Kämpherid abscheiden, die aus kochendem Weingeist umkrystallisirt werden. — Gelbliche Blätter, ohne Geruch und Geschmack, ziemlich in Aether, weniger in Weingeist und kaum in Wasser löslich; sie schmelzen über 100⁰. Concentrirte Essigsäure löst das Kämpherid in der Wärme, Ammoniak fällt es, löst es aber im Ueberschuss zugesetzt wieder auf; kaustische und kohlensaure Alkalien lösen es mit gelber Farbe, concentrirte Schwefelsäure bildet mit ihm eine blaugrüne Flüssigkeit.

Kussin. — Es ist wahrscheinlich der wirksame Bestandtheil des als Kusso bekannten Bandwurmmittels — die mit den Blüthenstielen und Bruchstücken der Blätter gemengten Blüthen von Brayera anthelminthica —. Nach Pavesi (Jahresbericht 1859, 585) wird der mit Kalkhydrat gemengte Kusso mit Weingeist bei 60⁰ bis 70⁰ digerirt, der Rückstand mit Wasser ausgekocht, von den vereinigten und filtrirten Auszügen der Weingeist abdestillirt und aus dem wässrigen Rückstande mit Essigsäure das Kussin gefällt; die harzigen Flocken desselben löst man in Weingeist, entfärbt mit Thierkohle und fällt aus der concentrirten Flüssigkeit mit Wasser das Kussin. — Es ist ein sprödes, dunkelgelbes, schwach bitter schmeckendes Harz, löst sich wenig in Wasser, leicht in Weingeist und den ätzenden und kohlensauren Alkalien, nicht in Säuren, schmilzt bei 100⁰ und zersetzt sich in höherer Temperatur.

Lactucon, $\Theta_{27}H_{42}\Theta_2$ (?). — Es findet sich im Lactucarium, unter welchem Namen der eingetrocknete Milchsaft von Lactuca sativa, L. virosa und L. scariola officinell ist. — Nach Lenoir (Ann. 60, 83) wird das zerschnittene Lactucarium mit heissem Weingeist ausgezogen und das beim Erkalten warzig anschiessende Lactucon durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. — Feine, warzen- und sternförmig vereinigte Prismen, die am besten aus Steinöl krystallisiren, sich nicht in Wasser, dagegen in Aether, den flüchtigen und fetten Oelen lösen, keinen Geschmack und Geruch besitzen und ohne medicinische Wirkung zu sein scheinen. Das Lactucon schmilzt zwischen 150⁰ und 200⁰, erstarrt beim Erkalten zu einer durchsichtigen, amorphen Masse, zersetzt sich in höherer Temperatur unter Bildung reichlicher Mengen Essigsäure, kann jedoch in einem Kohlensäurestrome grösstentheils unzersetzt verflüchtigt werden. — Es geht keine Verbindung mit anderen Körpern ein, wird weder von weingeistigem noch wässrigem Kali zersetzt.

Lactucin wird dem Lactucarium (nach Walz, Ann. 32, 99) mit Weingeist, dem wenig Essigsäure zugesetzt ist, entzogen; die Tinctur wird mit dem gleichen Volum Wasser vermischt, mit basisch essigsaurem Blei gefällt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff vom Blei befreit und unter 60⁰ zur Trockne gebracht; der Extract wird in absolutem Weingeist gelöst und der beim Verdunsten bleibende Rückstand in Aether aufgenommen, welcher bei freiwilligem Verdunsten kleine, schwach gelbliche Nadeln von Lactucin hinterlässt. — Es ist ohne Geruch, schmeckt bitter, löst sich in 60 bis 80 Th. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, in weniger heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Beim Erhitzen schmilzt es zu einer braunen Masse und entwickelt widerlich riechende Dämpfe, mit Aetzkalk geglüht tritt kein Ammoniak auf; verdünnte Säuren lösen es unverändert, von concentrirten wird es zersetzt.

Lactucasäure(?) ist von Ludwig (Jahresber. 1847 und 1848, 824) aus dem Lactucarium dargestellt. Letzteres wird mit verdünnter Schwefelsäure zusammengerieben, Weingeist zugesetzt, filtrirt, das Filtrat mit Aetzkalk geschüttelt, wieder filtrirt, mit Thierkohle entfärbt und abgedampft. Die Lösung des Rückstandes in heissem Wasser setzt beim Erkalten Lactucin ab und giebt beim Verdunsten Lactucasäure. — Hellgelbe, amorphe, bei langem Stehen krystallinisch werdende Masse, deren farblose Lösung von Alkalien weinroth gefärbt wird und die Fehling'sche Kupferlösung beim Kochen reducirt.

Lilacin, Syringin (Petroz und Robinet, Journ. de Pharm. 10, 539. Meillet, Ann. 40, 319. Bernays, Ann. 40, 320). — Es findet sich in den Blättern und grünen Samenkapseln von Syringa vulgaris. — Man kocht sie mit Wasser aus, fällt mit basisch essigsaurem Blei und aus dem Filtrat mit Schwefelwasserstoff das Blei, verdunstet zur Syrupsconsistenz, vermischt mit starkem Weingeist, filtrirt und verdunstet wieder zur Syrupsconsistenz, worauf sich nach 24 Stunden das Lilacin abgeschieden hat. — Ziemlich bitter schmeckende Nadeln, unlöslich in Aether, leicht löslich in Wasser (Bernays; nicht in Wasser, Meillet) und Weingeist, sich in höherer Temperatur zersetzend und mit concentrirter Schwefelsäure eine prächtig violettblaue Lösung gebend.

Limonin (Bernays, Ann. 40, 317. Schmidt, Ann. 51, 338). — Es findet sich in den Kernen der Citronen und Apfelsinen. — Die gereinigten Kerne werden mit Wasser zu einem Brei angestossen und mit Weingeist ausgekocht; aus der heiss filtrirten Lösung setzt sich beim Erkalten das Limonin ab. — Aus mikroskopischen Krystallen bestehendes, weisses Pulver, von bitterem Geschmack, wenig in Wasser, Aether und Ammoniak, leicht in Alkohol, Essigsäure und Kali löslich, bei 244° schmelzend und amorph wieder erstarrend. Concentrirte Schwefelsäure löst das Limonin mit blutrother Farbe, Wasser fällt es unverändert wieder; Salpetersäure und eine Mischung von Schwefelsäure und chromsaurem Kalium lassen es selbst beim Kochen unverändert. Die weingeistige Lösung giebt mit Metallsalzen keine Niederschläge.

Linin. — Von Pagenstecher (Ann. 40, 322) in Linum catharticum entdeckt und von Schröder (Centralbl. 1861, 124) wieder untersucht. — Der mit Kalkmilch bereitete Auszug der Pflanze wird nach dem Vermischen mit Salzsäure mit Aether geschüttelt und die ätherische Lösung verdunstet, worauf Linin anschiesst; aus der Mutterlauge wird von Wasser und wenig Ammoniak noch mehr gefällt. — Blendend weisse, seideartig glänzende Kryställchen, wenig in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether, weniger in Essigsäure und Chloroform löslich; beim Erhitzen schmelzen sie zuerst (bei 90° bis 95°) und schwärzen sich dann. Alkalien färben das Linin gelb ohne es zu lösen.

Liriodendrin (Emmet, Journ. de Pharm. 17, 400). — Es findet sich in der Wurzelrinde von Liriodendron tulipifera. — Der wässrige Auszug der Rinde wird verdunstet, das aus der concentrirten Lösung abgeschiedene Liriodendrin mit verdünnter Kalilauge gewaschen und aus kochendem verdünntem Alkohol umkrystallisirt. — Farblose Blättchen oder sternförmig vereinigte Nadeln, bitter und aromatisch schmeckend, wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich, bei 83° schmelzend und zum Theil unzersetzt sublimirend. Es löst sich nicht in verdünnten Säuren und Alkalien, wird von concentrirter Schwefelsäure und Salzsäure, aber nicht von Salpetersäure zersetzt.

Lycopodienbitterstoff (Kamp, Ann. 100, 298). — Das Kraut von Lycopodium Chamaecyparissus wird erst mit Alkohol, dann mit Wasser ausgezogen, beide Auszüge verdunstet und der Rückstand mit Wasser behandelt; die klare wässrige Lösung wird erst vorsichtig mit neutralem, darauf mit basisch essigsaurem Blei ausgefällt, die vom Blei befreite Lösung im Wasserbade eingetrocknet und mit Alkohol ausgezogen (der hauptsächlich Traubenzucker aufnimmt), das Nichtgelöste in Wasser aufgenommen, mit basisch essigsaurem Blei gefällt, der ausgewaschene Niederschlag in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt; das Filtrat wird mit Hefe der Gährung überlassen, im Wasserbade verdunstet und mit absolutem Alkohol der Bitterstoff gelöst, der

beim Verdunsten zurückbleibt. — Er ist in Wasser, Alkohol und Aether so leicht löslich, dass keine guten Krystalle zu gewinnen sind, sondern nur weisse Nadeln in syrupdicker Mutterlauge erhalten werden, schmeckt sehr bitter, reagirt nicht auf Lackmus, enthält keinen Stickstoff, färbt sich mit sehr schwacher Jodtinctur schön ponceauroth, reducirt die Fehling'sche Lösung erst nach dem Kochen mit etwas Schwefelsäure und giebt mit salpetersaurem Silber einen weissen Niederschlag, der sich beim Kochen schwärzt.

Lycostearon ($C_{15}H_{30}O_2$?) (Kamp, ibid.). — Das getrocknete Lycopodiumkraut wird mit Alkohol ausgezogen, der beim Verdunsten des Auszuges sich bildende Absatz erst mit Alkohol, dann mit Wasser gewaschen und durch wiederholtes Lösen in kochendem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle als weisslich trübe Gallerte erhalten, die nach dem Waschen mit Wasser zu einer amorphen, stärkeähnlichen Masse eintrocknet. — Das Lycostearon ist ohne Geruch und Geschmack, fühlt sich fettig an, beginnt zwischen 75° bis 76° zu schmelzen, ist aber erst bei 100° klar geschmolzen, bräunt sich bei stärkerem Erhitzen und riecht nach verbrennendem Fett; es löst sich wenig in Wasser, Alkohol und Aether in der Kälte, mehr in der Wärme, leicht in den kaustischen und kohlensauren Alkalien und wird durch Säuren wieder abgeschieden; gegen Lackmus verhält es sich indifferent.

Lycoresin ($C_{18}H_{32}O_2$?) (Kamp, ibid.). — Die ersten weingeistigen Mutterlaugen des Lycostearons werden verdunstet und mit Wasser gewaschen; es bleibt eine grünlichbraune, brüchig werdende Masse, welche mit Weingeist und wenig Natronlauge siedend gelöst wird, worauf beim Erkalten eine wenig gefärbte Masse sich abscheidet; durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist nach vorhergehendem Waschen mit Wasser erhält man das Lycoresin in weissen, feinen, mikroskopischen Nadeln. Es beginnt bei 170° zu schmelzen, zersetzt sich darauf und riecht in höherer Temperatur ähnlich verbrennenden Harzen, in Alkohol und Aether ist es leicht, in Wasser selbst beim Kochen wenig löslich, von kaustischen und kohlensauren Alkalien wird es in der Hitze zersetzt. Die alkoholische Lösung ist indifferent gegen Lackmus und wird von den Metallsalzen, ausser von alkoholischer Sublimatlösung, nicht gefällt. Concentrirte Schwefelsäure färbt es dunkelorange, später braun und auf Zusatz von saurem chromsaurem Kalium entwickelt sich ein stechend saurer Geruch.

Mangostin, $C_{20}H_{22}O_5$. — Aus den Schalen der Früchte von Garcinia Mangostana (in Ostindien wachsend) von Schmid (Ann. 93, 83) dargestellt. — Die gepulverten und mit Wasser ausgekochten Schalen werden mit heissem Weingeist ausgezogen, die beim Verdunsten des alkoholischen Auszuges sich abscheidenden noch mit Harz verunreinigten Krystalle in Weingeist gelöst und zur Lösung Wasser bis zum Opalisiren zugefügt; beim Erkalten scheidet sich zuerst das Harz ab, dann krystallisirt das Mangostin heraus, welches nochmals in Weingeist gelöst und mit basisch essigsaurem Blei gefällt wird, worauf der ausgewaschene und in Alkohol vertheilte Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zerlegt und das zum Sieden erhitzte Filtrat wieder mit Wasser vermischt wird; das beim Erkalten sich absetzende Mangostin wird noch einigemal aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt. — Dünne, goldgelbe, geruch- und geschmacklose Blättchen, die bei 190° schmelzen, beim Erkalten amorph erstarren und in höherer Temperatur theilweise sublimiren, nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich sind. Die Lösungen reagiren neutral und werden durch verdünnte Säuren in der Wärme nicht verändert. — Das Mangostin löst sich in den Alkalien mit gelber oder bräunlicher Farbe, reducirt die edeln Metalle aus ihren Lösungen, giebt mit Eisenchlorid eine grünschwarze, durch Säuren verschwindende Färbung und giebt nur mit basisch essigsaurem Blei einen Niederschlag.

Methysticin (Gobley, Centralbl. 1860, 587). — Es findet sich in der Kawawurzel oder Awawurzel (von Piper methysticum) und wird durch Ausziehen der Wurzel mit Weingeist (85°) gewonnen. — Es bildet geruch- und geschmacklose, weisse, seidenartige Nadeln, schmilzt bei 130°, bräunt und zersetzt sich in höherer Temperatur, löst sich nicht in Wasser, kaum in kaltem Alkohol und Aether; flüchtige Oele lösen es nur in der Hitze und setzen es beim Erkalten wieder ab; Salzsäure löst es mit gelber, Salpetersäure mit gelblicher Farbe, die Lösung wird später orangefarben. Reine, concentrirte Schwefelsäure löst es mit violetter, käufliche mit blutrother Farbe. Das Methysticin hat Aehnlichkeit mit dem Piperin (und besteht aus $C = 62{,}03$, $H = 6{,}10$, $N = 1{,}12$, $O = 30{,}75$).

Nucin. — Es findet sich in dem Safte der frischen Wallnussschalen (Reischauer und A. Vogel, Jahresber. 1856, 693; 1858, 533). Der ätherische Auszug der frisch abgelösten Fruchtschalen wird mit neutralem salpetersaurem Kupfer bis zum Eintreten rein blutrother Färbung versetzt, filtrirt, vorsichtig mit Salpetersäure bis zum Eintreten einer blaugrünen Färbung vermischt und die ätherische Lösung über Schwefelsäure verdunstet; der Rückstand mit Sand gemischt und (nicht über 90°) erhitzt, giebt ein aus Nadeln oder Blättchen bestehendes Sublimat von reinem Nucin. — Rothgelbe, nicht in Wasser, schwer in Alkohol lösliche Krystalle, die sich mit Alkalien schön roth färben und aus der ammoniakalischen Lösung von Salzsäure in braunrothen Flocken gefällt werden. Sie enthalten keinen Stickstoff.

Olivil, $C_{14}H_{18}O_5$ (Pelletier, Ann. 6, 31. Sobrero, Ann. 54, 67). — Gepulvertes Olivenbaumgummi wird mit Aether ausgezogen, der Rückstaud in kochendem Alkohol gelöst und das beim Erkalten herauskrystallisirende Olivil durch Waschen mit kaltem Alkohol und Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt. — Farblose, glänzende, strahlig vereinigte Nadeln, ohne Geruch und bittersüss schmeckend, löslich in Wasser und Alkohol, namentlich in der Wärme, in geringer Menge löslich in Aether und den fetten Oelen; aus Wasser krystallisirt das Olivil mit 1 Mol. Krystallwasser, das schon theilweise im Vacuum entweicht. Es schmilzt im krystallisirten Zustande bei 120°, erstarrt amorph und schmilzt dann bei 70°; das in Weingeist gelöste amorphe Olivil schiesst wieder in bei 120° schmelzenden Krystallen an. Bei trockner Destillation liefert es Wasser, ein Oel, Pyrolivilsäure (§. 563), und hinterlässt Kohle. — Das Olivil reagirt nicht auf Pflanzenfarben, wird aber von den Alkalien leicht gelöst und durch Säuren wieder unverändert aus der Lösung gefällt. Die Lösung des Olivils scheidet aus Gold- und Silberlösung die Metalle ab, giebt mit basisch essigsaurem Blei einen Niederschlag von wechselnder Zusammensetzung, nach Zusatz von wenig salpetersaurem Blei mit Ammoniak einen Niederschlag $C_{14}H_{18}O_5, Pb_2O$, und beim Erwärmen mit Bleisuperoxyd, welches entfärbt wird, ohne Gasentwickelung ein eigenthümliches Bleisalz. — Beim Kochen mit Salpetersäure wird Oxalsäure gebildet; verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure sind ohne Einwirkung, concentrirte Schwefelsäure fällt aber aus einer concentrirten Olivillösung rothe Flocken, die auch bei Einwirkung des Salzsäuregases und der rauchenden Salzsäure auf Olivil entstehen; dieses Product, Olivirutin genannt, scheint sich nur durch die Elemente des Wassers vom Olivil zu unterscheiden, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und in Ammoniak mit violetter Farbe.

Otobit (Uricoechea, Ann. 91, 370). — In dem durch Auspressen der Früchte von Myristica Otoba gewonnenen Fette ist ausser Myristin dieser Stoff

enthalten. Das Fett wird verseift, mit essigsaurem Magnesium das myristinsaure Magnesium gefällt, der Niederschlag mit Salzsäure zerlegt und die Myristinsäure in Weingeist gelöst, welcher das Otobit ungelöst lässt. — Aus heissem Alkohol und Aether krystallisirt es in stark glänzenden Prismen, ist ohne Geruch und Geschmack, unlöslich in Wasser, schmilzt bei 133° und erstarrt wieder krystallinisch, nach dem Erhitzen über den Schmelzpunkt aber amorph.

Panaquilon, $C_{12}H_{24}O_9$ (?). — Findet sich nach Garrigues (Ann. 90, 231) im amerikanischen Ginseng (Wurzel von Panax quinquefolius). — Der im Verdrängungsapparat kalt bereitete Auszug scheidet beim Erhitzen Albumin ab und in dem zum Syrup eingedampften Filtrat erzeugt eine gesättigte Glaubersalzlösung einen dicken, braunen Niederschlag, der mit der Salzlösung gewaschen und mit absolutem Alkohol ausgezogen wird. Der Abdampfrückstand der alkoholischen Lösung wird in Wasser gelöst, mit Thierkohle entfärbt und der beim Verdunsten bleibende Rückstand mehrmals mit absolutem Alkohol gereinigt. — Das Panaquilon ist ein amorphes, gelbes, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht lösliches Pulver, das bitter schmeckt und beim Erwärmen unter Zersetzung schmilzt. Die Lösung wird nicht durch Säuren gefällt, giebt mit Gerbsäure einen Niederschlag und wird von Alkalien braun gefärbt. — Concentrirte Säuren verwandeln das Panaquilon unter Abscheidung von Kohlensäure und Wasser in einen weissen, unter dem Mikroskop krystallinisch erscheinenden Körper, Panacon, $C_{11}H_{18}O_4$; Zucker bildet sich bei dieser Umwandlung nicht. Das Panacon ist unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol, ohne Geschmack, leicht schmelzbar, löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit purpurrother Farbe und wird aus dieser Lösung durch Wasser wieder als weisses Pulver gefällt.

Paridin, $C_{16}H_{28}O_7 + 2H_2O$ (?). — Findet sich in den Blättern von Paris quadrifolia und bildet beim freiwilligen Verdunsten seiner kalt bereiteten Lösung in verdünntem Weingeist seideglänzende, büschelförmig vereinigte Nadeln.

Physalin, $C_{14}H_{16}O_5$ (?). — Von Dessaignes und Chautard (Journ. f. prakt. Chem. 55, 323) in Physalis alkekengi entdeckt. — Der wässrige Auszug der Blätter wird mit Chloroform geschüttelt, das aus dem Chloroform sich abscheidende Pulver in heissem Weingeist gelöst, die Lösung mit Thierkohle behandelt und das Filtrat mit Wasser gefällt. — Das Physalin ist ein amorphes, schwach gelbliches, bitter schmeckendes Pulver, das sich leicht in Alkohol und Chloroform, wenig in Aether und kaltem Wasser, etwas mehr in siedendem Wasser löst, gegen 180° erweicht und bei 190° in teigiges Schmelzen kommt. Es verbindet sich nicht mit Säuren, löst sich leicht in warmem Ammoniak und diese Lösung giebt mit essigsaurem Blei einen gelben, flockigen Niederschlag, $C_{14}H_{15}PbO_5, Pb_2O$.

Physodin, $C_{12}H_{12}O_8$ (?) (Gerding, Centralbl. 1856, 684). — In Parmelia physodes. Die trockne Flechte wird mit Aether extrahirt, der ätherische Auszug verdunstet, der Rückstand mit Weingeist gewaschen und aus kochendem absolutem Weingeist umkrystallisirt. — Weisse, durchsichtige kleine Krystalle, die bei 125° schmelzen und sich zersetzen, sich nicht in Wasser lösen, von Kali und Ammoniak mit gelber Farbe gelöst und von verdünnten Säuren nicht zersetzt werden.

Picrotoxin, Cocculin, $C_9H_{10}O_4$ (?) (Boullay, Journ. de Pharm. 5, 1; 11, 505. Duflos, Schweigg. Journ. 64, 222. Pelletier und Couerbe, Ann. 10, 183. Regnault, Ann. 29, 316). — Von Boullay in den Kockelskörnern — Samenkernen von Menispermum Cocculus — entdeckt. — Die von der Schale befreiten Kerne werden durch Auspressen vom Fett befreit und mit Weingeist ausgekocht; vom filtrirten Auszug wird der Weingeist ab-

destillirt, der erstarrte Rückstand mit kochendem Wasser ausgezogen und der Auszug zur Krystallisation gebracht. — Oder man zieht die zerstossenen Kerne mit Weingeist aus, destillirt zwei Drittel des Weingeistes ab, hebt vom Rückstande nach dem Erkalten das Fett ab, kocht ihn dann mit dem halben Gewicht Wasser und bringt das Filtrat zur Krystallisation. — Glänzende, vierseitige, neutral reagirende Säulen, die sehr bitter schmecken und giftig sind, sich in etwa 150 Th. kaltem und 25 Th. kochendem Wasser, in 3 Th. kochendem, viel weniger in kaltem Weingeist, schwer in kaltem Aether und vollkommener in concentrirter Essigsäure lösen; die weingeistige Lösung lenkt die Polarisationsebene nach links ab. Das Picrotoxin schmilzt beim Erhitzen und zersetzt sich in höherer Temperatur. Es ändert sich nicht beim Kochen mit Wasser und Jod, löst sich in kalter concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe, in kalter Salpetersäure ohne Zersetzung, wird aber beim Kochen damit in Oxalsäure verwandelt; in den wässrigen Alkalien ist es reichlich löslich, Säuren scheiden es wieder unverändert ab, beim Erwärmen der Lösungen wird es zersetzt und Säuren fällen dann ein braunes Pulver; beim Kochen mit der Fehling'schen Lösung scheidet es Kupferoxydul ab; bei anhaltendem Kochen mit Wasser und Bleioxyd und Verdunsten des Filtrats im Vacuum, wird eine nicht krystallisirende, bleihaltige Verbindung gewonnen. — Mit einigen Alkaloiden — Chinin, Cinchonin, Morphin, Brucin, und Strychnin — soll das Picrotoxin krystallisirbare Verbindungen eingehen, die leichter löslich sind, als diese Stoffe für sich.

Plumbagin (Dulong, Journ. de Pharm. 14, 441). — Der scharfe Bestandtheil der Wurzel von Plumbago europaea. — Der beim Verdampfen des ätherischen Auszuges bleibende Rückstand wird mit Wasser ausgekocht und das aus dieser Lösung sich abscheidende Plumbagin aus Aether umkrystallisirt. — Gelbe Nadeln, anfangs heiss, später scharf schmeckend, leicht in Alkohol und Aether, kaum in kaltem, mehr in heissem Wasser löslich, in gelinder Wärme schmelzend und zum Theil unzersetzt sublimirend. — Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure lösen das Plumbagin in der Kälte mit gelber Farbe; Alkalien färben die wässrige Lösung roth, Säuren verwandeln das Roth in Gelb; basisch essigsaures Blei bringt einen rothen Niederschlag hervor.

Quassiin, $\text{Є}_{10}H_{12}\Theta_3$(?) (Winckler, Buchn. Repert. 54, 85; 65, 74. Wiggers, Ann. 21, 40). — Der bittere Stoff des Holzes von Quassia amara und excelsa. Das Holzpulver wird mit (dem sechzehnfachen) Weingeist ausgezogen, der Auszug im Wasserbade verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst und dann zum Extract verdunstet; dieser wird so oft mit kleinen Mengen absolutem Weingeist behandelt, als derselbe noch bitteren Geschmack annimmt, die weingeistige Lösung wieder fast zur Trockne gebracht, mit heissem Wasser ausgezogen und die mit Thierkohle entfärbte Lösung zur Krystallisation verdunstet. — Weisse, glänzende Säulen oder feine, seideglänzende Nadeln, wenig in Wasser und Aether, leicht in Weingeist löslich, bitter schmeckend, beim Erhitzen schmelzend und zu einer durchsichtigen, spröden Masse erstarrend.

Rottlerin, $\text{Є}_{11}H_{10}\Theta_3$. — Von Anderson (Jahresber. 1855, 669) aus dem Farbstoff der Rottlera tinctoria, eines in Ostindien wachsenden Baumes dargestellt. — Das ziegelrothe, sandige Pulver, welches die Frucht der Rottlera bedeckt, wird mit Aether ausgezogen und der ätherische Auszug zur Krystallisation gebracht. — Gelbe, seideglänzende Krystalle, nicht in kaltem Wasser, schwer in kaltem, leichter in heissem Alkohol löslich, beim Erhitzen schmelzend und sich dann zersetzend; Alkalien lösen sie zu einer rothen Flüssigkeit; Bleizucker fällt nicht die alkoholische Lösung.

Samaderin, ein bitter schmeckender Stoff, der in den Früchten und der Rinde von Samadera indica (auf Java wachsend) vorkommt. — Es ist glänzend

weiss, blättrig krystallinisch, schmilzt beim Erhitzen und verkohlt dann, löst sich leichter in Wasser als in Alkohol, wird durch Salpetersäure und Salzsäure gelb und von concentrirter Schwefelsäure rothviolett gefärbt (Jahresber. 1858, 580).

Scillitin (Landerer, Ann. 16, 225. Lebourdais, Ann. 67, 253. Kley, Ann. 76, 355). — Es findet sich in der Meerzwiebel (Scilla maritima). — Die wässrigen Auszüge der Meerzwiebel werden in der Kälte so lange mit Thierkohle geschüttelt, bis sie ihren bitteren Geschmack verloren haben; die Kohle wird in gelinder Wärme getrocknet und mit Weingeist ausgezogen. Das Scillitin krystallisirt beim Verdunsten der alkoholischen Lösung in langen, biegsamen Nadeln.

Scoparin, $Є_{21}H_{22}Θ_{10}$(?). — Von Stenhouse (Ann. 78, 15) in Spartium scoparium entdeckt. — Das abgedampfte, beim Erkalten gallertartig erstarrende Decoct der Pflanze wird zur Entfernung des Chlorophylls mehrere Mal in heissem Wasser gelöst, das Filtrat wieder verdunstet und das reine gallertartige Scoparin getrocknet, worauf es eine blassgelbe, amorphe Masse bildet. Bei freiwilligem Verdunsten der weingeistigen Lösung kann es in kleinen, sternförmigen Krystallen gewonnen werden; es ist schwer löslich in kaltem Wasser und Weingeist, leicht löslich in kochendem Wasser und Weingeist und auch mit gelbgrüner Farbe in Alkalien, woraus es durch Säuren weiss gefällt wird. Es ist ohne Geruch und Geschmack, reagirt neutral, lässt sich nicht sublimiren, zerlegt sich beim Kochen seiner sauren oder alkalischen Lösung unter Bildung einer harzigen Substanz, wird von Salpetersäure in Pikrinsäure verwandelt und von essigsaurem Blei aus seinen Lösungen gefällt.

Smilacin ($Є_{21}H_{34}Θ_{7}$?) (Thubeuf, Ann. 5, 204; 14, 76. Poggiale, Ann. 13, 84. Petersen, Ann. 15, 74; 17, 166). — Es kommt vor in der Sassaparillwurzel (von Smilax Sassaparilla) und setzt sich beim Verdunsten des weingeistigen, mit Kohle entfärbten Auszuges in farblosen Nadeln ab. In Wasser und Weingeist ist es in der Wärme leicht, in der Kälte weniger löslich und auch von Aether und den flüchtigen Oelen wird es aufgenommen; die Lösungen schäumen und schmecken bitter.

Spilanthin (Walz, Jahresber. 1859, 565). — Es ist ein scharf schmeckender, in Weingeist und Aether löslicher, in Wasser unlöslicher, krystallisirbarer Stoff in Spilanthes oleracea.

Spirein (Löwig und Weidmann, Journ. f. prakt. Chem. 19, 237). — Es kommt vor in den Blättern der Spiraea ulmaria. Der ätherische Auszug derselben wird mit Wasser vermischt, der Niederschlag in kochendem Alkohol gelöst, die Lösung von dem beim Erkalten sich abscheidenden Fett filtrirt und dann verdunstet. — Das Spireïn setzt sich als gelbes, krystallinisches Pulver ab, das nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich ist und sich beim Erhitzen zersetzt; die concentrirten Lösungen sind grün, die verdünnten gelb. Von concentrirter Schwefelsäure wird es unverändert gelöst, von Salpetersäure erst bei anhaltendem Kochen verändert. Das Spirein reagirt schwach sauer, löst sich in den Alkalien mit gelber Farbe und zersetzt in der Wärme die kohlensauren Alkalien. Die weingeistige Lösung wird von Barytwasser und schwefelsaurem Aluminium gelb, von Bleizucker carminroth und von Eisenchlorid schwarz gefällt.

Taraxacin (Polex, Ann. 32, 310). — Kommt im Milchsaft von Leontodon Taraxacum vor, den man nach dem Aufkochen und Filtriren an einem warmen Orte der Verdunstung überlässt; die abgeschiedenen Krystalle werden aus Weingeist oder Wasser umkrystallisirt. — Sie schmecken bitter, sind leicht in Alkohol, Aether und heissem Wasser, wenig in kaltem Wasser löslich, schmelzen in gelinder Wärme und zersetzen sich in höherer Temperatur.

Tolucunin ($Є_{10}H_{14}Θ_{4}$?), kommt nach Caventou (Jahresber. 1859, 583) in der Rinde von Carapa Tolucuna vor; es wird beim Ausziehen des wässrigen und zum Syrup eingedampften Extracts mit Alkohol, Vermischen des Auszuges mit Kalkmilch bis zur Entfärbung, Eindampfen der klar abgegossenen Flüs-

sigkeit, nochmaliges Ausziehen des Rückstandes mit starkem Weingeist, Behandeln der eingedampften weingeistigen Lösung mit Chloroform und freiwilliges Verdunsten der Chloroformlösung als hellgelbe, amorphe Masse erhalten; es schmeckt bitter, und färbt sich bei Einwirkung der Schwefelsäure in der Kälte, oder der Citronensäure, Weinsäure oder Oxalsäure in der Wärme blau.

Urson, $C_{10}H_{16}O$ (?). — Von Trommsdorff (Jahresber. 1854, 659) in den Blättern von Arctostaphylos uva ursi entdeckt und von ihm und Hlasiwetz (Jahresber. 1855, 723) untersucht. — Die mit Wasser vom Arbutin (§. 319) befreiten Blätter zieht man mit Weingeist aus, verdunstet die Lösung, behandelt den Rückstand mit Wasser und Aether und reinigt das ungelöst bleibende Urson durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist. — Der im Deplacirungsapparat dargestellte ätherische Auszug der Blätter setzt Urson ab, das aus Alkohol umkrystallisirt wird. — Farblose, seideglänzende, feine Nadeln, ohne Geruch und Geschmack, bei 198° bis 200° schmelzend und wieder krystallinisch erstarrend, aber nach dem Erhitzen über den Schmelzpunkt beim Erkalten amorph bleibend, in noch höherer Temperatur siedend und sich scheinbar unzersetzt verflüchtigend. Das Urson ist in Wasser, Säuren und Alkalien unlöslich, in Alkohol und Aether schwer löslich.

Xanthopikrin (Chevallier und Pelletan, Journ. de chim. méd. 2, 314). — Es findet sich in der Rinde von Xanthoxylum Clava-Herculis, die auf den Antillen als fiebervertreibendes Mittel angewandt wird. — Der eingedampfte weingeistige Auszug der Rinde wird mit Wasser und Aether erschöpft und das darin Unlösliche wieder in Alkohol gelöst, aus welcher Lösung das Xanthopikrin bei freiwilligem Verdunsten krystallisirt. — Seideglänzende, gelbliche Nadeln von bitterem, adstringirendem Geschmack, leicht in Alkohol, kaum in Wasser, nicht in Aether löslich und beim Erhitzen zum Theil sublimirend. Es reagirt weder alkalisch noch sauer. Die concentrirte Lösung giebt mit Goldchlorid einen in Wasser und Ammoniak nicht, in Alkohol dagegen löslichen Niederschlag.

Xanthoxylin, von Stenhouse (Ann. 89, 251; 104, 236) im japanischen Pfeffer (der Frucht von Xanthoxylum piperitum) entdeckt. Es scheidet sich aus dem concentrirten weingeistigen Extract aus und wird durch Waschen mit Ammoniak und Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether gereinigt. Das Xanthoxylin bildet grosse, seideglänzende Krystalle, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, schmeckt aromatisch und harzig, schmilzt bei 80°, lässt sich unzersetzt destilliren und besitzt keine basischen Eigenschaften.

Xanthoxylen, $C_{10}H_{16}$ (Stenhouse l. c.). — Es geht bei der Destillation des zerquetschten japanischen Pfeffers mit Wasser zugleich mit voriger Verbindung über und wird von dieser durch fractionirte Destillation (unter 130°) gewonnen. Nach der Rectification über Kalihydrat und Natrium ist es wasserhell, riecht angenehm aromatisch, siedet bei 162° und bildet mit Chlorwasserstoff eine flüssige Verbindung.

Xylostein (Hübschmann; Enz, Jahresber. 1856). — Ein krystallisirbarer Bitterstoff, der sich in den Beeren von Lonicera Xylosteum findet und durch Säuren in der Wärme in Zucker und andere Producte zerlegt werden soll.

Proteinstoffe.

§. 625. Im Thier- und Pflanzenreich finden sich allgemein verbreitet in Zusammensetzung und Eigenschaften sehr ähnliche Verbindungen, die man unter dem Namen „Proteinstoffe" zusammengefasst hat, weil man früher glaubte, dass die allen gemeinschaftliche Grundlage ein und dieselbe Verbindung, das Protein, sei. Haben nun auch neuere Untersuchungen bewiesen, dass die Isolirung dieses Proteins auf Illusion beruhe und überhaupt die Constitution dieser Ver-

bindungen noch ganz im Dunkeln liege, so erscheint doch das Zusammenstellen derselben in eine Gruppe wegen der Aehnlichkeit in Beziehung sowohl auf ihre chemischen und physikalischen Verhältnisse, als auch auf ihre Functionen im Organismus gerechtfertigt.

Die Proteinstoffe enthalten Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel, sind nicht flüchtig und sehr selten krystallisirbar.

Die ersten umfassenderen Untersuchungen derselben wurden von Mulder ausgeführt (sie finden sich zusammengestellt in seinem „Versuch einer physiologischen Chemie" und seinen „Chemischen Untersuchungen aus dem Utrechter Laboratorium"), später aber in Folge von Untersuchungen in Liebig's Laboratorium die Resultate theilweise, die daraus gezogenen Schlüsse vollständig als unrichtig erkannt. (Vergl. Laskowsky, Ann. 58, 129).

Das Protein Mulder's sollte anfangs nach der Formel $C_{20}H_{31}N_5O_6$ zusammengesetzt sein und durch Verbindung mit Schwefel oder Schwefel und Phosphor die in der Natur vorkommenden Proteinstoffe bilden:

Krystallin	$30(C_{20}H_{31}N_5O_6) + S_2$	$= C_{600}H_{930}N_{150}O_{180}S_2$,
Casein	$20(C_{20}H_{31}N_5O_6) + S_2$	$= C_{400}H_{620}N_{100}O_{120}S_2$,
Pflanzenleim	$20(C_{20}H_{31}N_5O_6) + S_4$	$= C_{400}H_{620}N_{100}O_{120}S_4$,
Fibrin	$20(C_{20}H_{31}N_5O_6) + S_2P$	$= C_{400}H_{620}N_{100}O_{120}S_2P$,
Albumin aus Hühnereiern..	$20(C_{20}H_{31}N_5O_6) + S_2P$	$= C_{400}H_{620}N_{100}O_{120}S_2P$,
Albumin aus Blutserum....	$20(C_{20}H_{31}N_5O_6) + S_4P$	$= C_{400}H_{620}N_{100}O_{120}S_4P$.

Diese Formeln lehren, dass in der procentischen Zusammensetzung der Proteinstoffe zu geringe Unterschiede stattfinden, als dass unsere Untersuchungsmethoden darüber Aufschluss geben könnten. Ferner wurde zur Bestimmung des Schwefels, dessen Menge als Ausgangspunkt für Aufstellung der Formel diente, eine ungenaue Methode angewandt. — Zur Darstellung des reinen, schwefelfreien Proteins gab Mulder folgende Vorschrift: Die Lösung des Eiweisses in Kalilauge, welche Schwefelkalium und unterschwefligsaures Kalium enthalten soll, wird so lange der Luft ausgesetzt, bis sich auf Zusatz von Essigsäure kein Schwefelwasserstoff mehr entwickelt, dann mit Essigsäure gefällt und der Niederschlag mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen. — Liebig und Laskowski bewiesen die Unmöglichkeit, aus irgend einem Proteinstoff durch Behandeln mit Kalilauge bei einer Temperatur unter Siedhitze allen Schwefel zu entfernen; beim Kochen übt die Kalilauge aber eine tiefer eingreifende Einwirkung aus und Essigsäure fällt, je nach der Dauer der Einwirkung, verschiedene Substanzen, die zwar schwefelfrei sind, aber nicht die von Mulder für das Protein angegebenen Eigenschaften besitzen. — Auch wenn man die Proteinstoffe mit Kalilauge wochenlang bei 60° bis 90° der Einwirkung der Luft aussetzt, bis Bleilösung keinen Schwefel in der Flüssigkeit mehr nachweist, fällt Essigsäure eine Substanz, die (aus Hühnereiweiss dargestellt) beim Verbrennen noch circa 1,5 Proc. Schwefel liefert (Fleitmann, Ann. 61, 121). — Mulder nahm darauf an, dass Schwefel und Phosphor als Sulfamid (NH_2S) und Phosphamid (NH_2P) mit dem schwefelfreien Protein verbunden die Proteinstoffe ausmachen, dass diese hypo-

thetischen Amide sich beim Behandeln mit Alkalien unter Ammoniakentwickelung in unterschwefligsaures und unterphosphorigsaures Salz verwandeln und beim Vermischen der alkalischen Lösung mit Säuren die unterschweflige Säure sich in veränderlichen Mengen mit dem Protein verbinde; für die Zusammensetzung des Proteins gab er jetzt die Formel $C_{18}H_{25}N_4O_5 + H_2O$.

Alle Versuche und Hypothesen haben uns bis jetzt noch keine Aufklärung über die Constitution der Proteinstoffe verschafft, noch nicht einmal den Weg angedeutet, der mit Wahrscheinlichkeit zum Ziele führen könnte. Die Proteinstoffe bieten der Untersuchung aber auch Schwierigkeiten, wie wenig andere Verbindungen: Sie sind nicht krystallisirbar oder wenigstens noch nicht in reinen Krystallen dargestellt, nicht flüchtig, gehen mit anderen Stoffen nicht oder nur schwierig Verbindungen in bestimmten Verhältnissen ein, besitzen wahrscheinlich ein sehr hohes Moleculargewicht und erleiden durch atmosphärische Einflüsse oder durch Stoffe, die man gewöhnlich als indifferente bezeichnet, sehr leicht Zersetzung (sind der sogenannten freiwilligen Zersetzung unterworfen).

Die Proteinstoffe besitzen in vielen Eigenschaften grosse Aehnlichkeit: meistens treten sie in zwei Modificationen auf, einer in Wasser löslichen und einer unlöslichen, und erstere geht oft durch geringfügige Ursachen in letztere über, das Fibrin des Blutes z. B., wenn das Blut dem Kreislauf im Organismus entzogen wird, das Albumin, wenn seine Lösung auf eine den Siedepunkt des Wassers noch nicht erreichende Temperatur erwärmt wird. Aus der unlöslichen Modification die ursprüngliche lösliche mit allen ihren Eigenschaften zu regeneriren, ist noch nicht geglückt. Im trocknen Zustande sind die Proteinverbindungen weisse, durchscheinende, zerreibliche Massen, die keinen besonderen Geruch oder Geschmack besitzen; beim Erhitzen zum Theil schmelzen, dann verkohlen unter Verbreitung eines eigenthümlichen Geruchs (nach verbrennendem Horn) und bei trockner Destillation wohl dieselben Producte liefern.

Die bei trockner Destillation thierischer Materien auftretenden Producte sind vorzugsweise von Anderson (Ann. 70, 32; 88, 44; 94, 358; 105, 335) untersucht. Es geht dabei eine schwarze, stinkende Flüssigkeit über, die unter dem Namen Hirschhornöl oder Dippel's-Oel bekannt ist und fabrikmässig dargestellt wird; bei der Rectification derselben wird eine Ammoniak, Methylamin, Trimethylamin, Aethylamin, Butylamin u. s. w., so wie Schwefelwasserstoff, Blausäure und Kohlensäure enthaltende wässrige Flüssigkeit, ferner ein Oel, das aus Anilin, Chinolin (§. 588), den Pyridinbasen (§. 410), Pyrrol (§. 268), Benzol und Homologen (§. 414) und anderen noch nicht untersuchten Verbindungen besteht, gewonnen und in der Retorte bleibt ein Theer zurück.

Die Proteinstoffe (auch die in Wasser löslichen Modificationen) sind unlöslich in Alkohol und Aether; von Alkohol werden sie aus der wässrigen Lösung abgeschieden und dabei, wenn der Alkohol concentrirt ist, leicht in die unlösliche Modification übergeführt.

Diastase soll die Lösung der unlöslichen Proteinsubstanzen in Wasser bewirken, wobei aber eine Zersetzung der letzteren stattfindet.

Erhöhung der Temperatur soll in demselben Verhältniss wie beim Stärkemehl die Umsetzung befördern (Mulder, Jahresber. 1858, 536).

Mineralsäuren, namentlich Salpetersäure, scheiden sie aus der wässrigen Lösung ab, Essigsäure und andere organische Säuren bewirken dieses nicht immer; der Niederschlag ist unlöslich in angesäuertem, löslich in reinem Wasser und enthält die unlösliche Modification des Proteinstoffes. Gerbsäure fällt alle Proteinstoffe, die Niederschläge sind Verbindungen beider Substanzen in wechselnden Verhältnissen. Die unlöslichen Modificationen der Proteinstoffe sind fast immer in concentrirter Essigsäure und anderen organischen Säuren löslich und in der essigsauren Lösung bringt Ferrocyankalium einen Niederschlag hervor; auch concentrirte Salzsäure löst sie in gelinder Wärme und bei hinlänglichem Luftzutritt färbt sich die Lösung blau (von Zersetzung herrührend). Alkalien fällen die Proteinstoffe selten, lösen im Gegentheil die unlösliche Modification auf; concentrirte Lösungen der Alkalien können jedoch ebenfalls Niederschläge hervorbringen, die dann Verbindungen mit den Alkalien sind und den Proteinstoff oft in der unlöslichen Modification enthalten.

Die Salze, vorzugsweise die der schweren Metalle, fällen in der Regel die Proteinstoffe; die Salze der Alkalimetalle können aber auch die Abscheidung der unlöslichen Modification (z. B. beim Blutfibrin) verhindern oder auch die unlösliche Modification (z. B. verdünnte Salpeterlösung des Fleischfibrins) auflösen.

Eine Lösung von 1 Th. Quecksilber und 2 Th. Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. färbt die Proteinstoffe in fester Form oder in Lösungen beim Erwärmen auf 60⁰ bis 100⁰ roth (Millon's Reagens).

Im feuchten Zustande sich selbst überlassen gerathen die Proteinstoffe leicht in Fäulniss und scheinen alle fast dieselben Producte zu liefern, nämlich Ammoniak, Schwefelammonium, Buttersäure, Valeriansäure, eine nicht flüchtige ölige Säure, Leucin, Tyrosin, sogenanntes Leucinsäurenitril und geringe Mengen eines sehr flüchtigen, krystallinischen Productes, welches den Fäulnissgeruch im höchsten Grade besitzt (Fäulnissproducte des Caseins: Iljenko, Ann. 63, 264; des Albumins, Caseins und Fibrins: Bopp, Ann. 69, 30).

Bei anhaltendem Kochen mit Wasser (Mulder, Ann. 47, 309) oder beim Erhitzen mit Wasser in hermetisch verschlossenen Gefässen auf 150⁰ (Wöhler, Ann. 41, 238) verändern sich die Proteinstoffe und gehen in Lösung (auch die unlöslichen Modificationen).

Bei anhaltendem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure treten verschiedene Producte auf: Albumin, Fibrin, Casein, Horn, Fibroin, Schleim liefern Tyrosin und Leucin, Spongin liefert Leucin und Glycin, Leim liefert Glycin, aus Chondrin und ebenso aus den Chitinsubstanzen ist gährungsfähiger Zucker erhalten (Bopp, Ann. 69, 25. Erlenmeyer und Schöffer, Jahresber. 1859, 596. Städeler, Ann. 111, 12).

Ozonisirte Luft zersetzt einige Proteinstoffe (Albumin, Casein) rasch, wirkt auf andere (Fibrin, Leim) nicht ein (Gorup-Besanez, Ann. 110, 86).

Schmelzendes Kalihydrat erzeugt aus den Proteinstoffen dieselben Producte (Bopp l. c.).

Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure und Braunstein oder chromsaurem Kalium werden an flüchtigen Producten gewonnen: Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure, Benzoesäure, die Aldehyde der Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure und Benzoesäure und Blausäure, Acetonitril, Propionitril und Valeronitril (Schlieper, Ann. 59, 1. Guckelberger, Ann. 64, 39. Froehde, Jahresber. 1859, 597; 1860, 569. Unter den Oxydationsproducten, besonders des Leims, ist noch ein zimmtartig riechendes Oel, nach Froehde der Aldehyd der Collinsäure; er ist nach der Rectification farblos, oxydirt sich an der Luft, giebt mit Ammoniak eine weisse krystallinische Substanz und verwandelt sich beim Kochen mit Kali bei Luftzutritt in Collinsäure. Diese Säure ist auch unter den Destillationsproducten des Leims und wird durch Sättigen derselben mit Soda, Verdunsten zur Trockne, Zerlegen des Rückstandes mit Schwefelsäure und Auskochen der abgeschiedenen Säuren mit Wasser im Rückstande erhalten; sie ist röthlich gefärbt, schmilzt bei 97°, erstarrt wieder bei 93° bis 94° zu einer wachsartigen Masse mit strahliger Structur, sublimirt bei stärkerem Erhitzen, schmeckt stechend sauer, löst sich leicht in Aether und den Alkalien und scheint $\text{C}_6H_4\Theta_2$ zusammengesetzt, also homolog mit der Benzoesäure zu sein; das Silbersalz ist $\text{C}_6H_3Ag\Theta_2$ und das krystallisirbare Bariumsalz $2(\text{C}_6H_3Ba\Theta_2) + H_2\Theta$ zusammengesetzt. — Ausser Collinsäure und Benzoesäure soll unter den Oxydationsproducten des Leims auch eine in grossen, irisirenden Krystallen anschiessende Säure, $\text{C}_8H_8\Theta_2$, vorkommen).

Bei der Oxydation mit übermangansaurem Kalium treten keine flüchtigen Säuren der Reihe $\text{C}_nH_{2n}\Theta_2$ auf, sondern es sind nur Ammoniak, Benzoesäure und zwei nicht näher untersuchte Stoffe abgeschieden (Béchamp, Ann. 100, 247, glaubte Harnstoff zu finden, was Städeler, Journ. f. prakt. Chem. 72, 251, nicht bestätigen konnte, von Béchamp, Jahresber. 1859, 181, aber wieder behauptet wurde).

Salpetersäure verwandelt die Proteinstoffe in eine gelbe Säure, Xanthoproteinsäure (Mulder, Ann. 28, 76. Van der Pant, Jahresber. 1849, 507. — Siehe unten).

In rauchender Salpetersäure lösen sie sich beim Erwärmen unter heftiger Reaction und wenn nicht zu viel Säure angewandt war, scheidet sich beim Erkalten eine amorphe Substanz ab (Mühlhäuser, Ann. 90, 172).

Beim Einleiten von Chlor in die wässrige Lösung eines Proteinstoffes scheiden sich weisse Flocken ab, welche eine Verbindung von Protein mit chloriger Säure sein und sich mit Ammoniak unter Stickgasentwickelung in Salmiak und Proteintrioxyd verwandeln sollen (Mulder, Ann. 36, 68).

Bei Behandlung mit Königswasser bilden sich, ebenfalls unter heftiger Einwirkung, gechlorte und nitrirte Verbindungen: flüchtiges Chlorazol, zwei nicht flüchtige, ölartige und zähe Substanzen und eine mit der Fumarsäure isomerische oder identische Säure (Mühlhäuser, Ann. 90, 172; 101, 171. — Siehe unten).

Es sind noch einige aus den Proteinstoffen entstehende Producte, die auch theilweise im Organismus schon fertig gebildet vorkommen sollen — Proteinbioxyd und Proteintrioxyd — namentlich von Mulder beschrieben; sie können aber ebenso wenig wie das Protein selbst

darauf Anspruch machen, bestimmt charakterisirte Körper zu sein, auch sind die über sie gemachten Angaben zum Theil so unvollständig und widersprechend, dass es unmöglich ist, sich eine klare Vorstellung von ihnen zu machen. (Proteinbioxyd: Scheerer, Ann. 40, 59. Van Laer, Ann. 45, 162. Mulder, Ann. 47, 319. Ludwig, Ann. 56, 95. — Proteintrioxyd: Mulder, Ann. 36, 75; 47, 302. Schroeder, Ann. 45, 55.)

§. 626. Die von Mühlhäuser (Ann. 90, 171; 101, 171) bei Einwirkung von Königswasser auf Proteinstoffe entstehenden Producte werden auf folgende Weise erhalten: Irgend eine Proteinsubstanz wird in rauchender Salpetersäure unter Erwärmung gelöst, die Lösung filtrirt, noch warm mit dem halben Volum concentrirter Salzsäure vermischt und der Destillation unterworfen; mit den Säuredämpfen gehen die Augen reizende Oeltröpfchen (1) in reichlicher Menge über (Chlorazol) und in der Retorte scheidet sich anfangs ein gelber, zäher Körper aus, der allmälig verschwindet; die Destillation wird nach dem Verschwinden dieses Productes unterbrochen, es setzt sich dann beim Erkalten am Boden der Retorte eine wasserhelle, syrupartige Masse (2) ab, deren Menge sich auf Zusatz von Wasser noch vermehrt; die von dem Bodensatz abgegossene Flüssigkeit wird durch Abdampfen concentrirt, bis sie braun wird, dann sich selbst überlassen, von der nach einigen Tagen abgeschiedenen Oxalsäure abgegossen und mit dem drei- bis vierfachen Volum kaltem Wasser vermischt; unter Entwickelung eines aromatischen Geruchs setzen sich braunrothe Tropfen (3) ab und die von diesen abgegossene Lösung liefert nur nach der Concentration beim Stehen braune Krystalle einer neuen Verbindung (4), welche wahrscheinlich Fumarsäure ist.

1. Chlorazol, $\mathrm{Ꞓ_4 H_5 Cl_3 N_2 Ꝋ_4}$ (?) (vielleicht $\mathrm{Ꞓ_4 H_5 Cl_3 (N Ꝋ_2) N Ꝋ_2}$ = Trichlornitrobutalanin). — Schwach gelblich gefärbtes, dünnflüssiges Oel, von sehr heftigem, in kleiner Menge nicht unangenehmem Geruch und stark saurer Reaction; das spec. Gew. ist 1,555; in Weingeist ist es leicht, in Wasser kaum löslich und nimmt selbst auch kein Wasser auf. Mit Wasser lässt es sich unzersetzt destilliren, beim Erhitzen für sich tritt Zersetzung und in höherer Temperatur Verpuffung ein.

Bei 104° beginnt schon die Zersetzung des Chlorazols, wobei rothe Dämpfe entwickelt werden und unter anderen Producten ein im Aeusseren dem Chlorazol vollkommen gleichendes Oel erhalten wird; durch Destillation und Auffangen des bei 140° Uebergehenden wird es gereinigt und besitzt dann das spec. Gew. 1,628 und eine der Formel $\mathrm{Ꞓ_2 H_2 Cl_3 N Ꝋ_2}$ (wenigstens im Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt) nahe kommende Zusammensetzung (vielleicht Trichlorglycocoll).

2. Der nach Uebergang des Chlorazols aus dem Retorteninhalt beim Erkalten und auf Zusatz von Wasser sich absetzende syrupartige Körper wird durch Auskochen mit Wasser gereinigt. — Er besitzt die Consistenz des Terpentins, färbt sich leicht an der Luft röthlich, riecht angenehm dem Bittermandelöl ähnlich, schmeckt stark, nachhaltig bitter, macht auf Papier einen Fettfleck, löst sich leicht in Alkohol, weniger in Aether, kaum in Wasser, ist aber hygroskopisch und wird durch Aufnahme von Wasser dünnflüssiger, verliert bei anhaltendem Kochen mit Wasser Chlor und besitzt das spec. Gew. 1,360. Beim Erhitzen wird er dünnflüssiger, bräunt sich, entwickelt einen scharfen Geruch und verkohlt ohne Verpuffung. In Kali löst er sich und wird von Säu-

ren wieder unverändert abgeschieden, mit Silber geht er eine amorphe, schmelzbare Verbindung ein.

Seine Zusammensetzung entspricht annähernd der Formel:

$$C_{12}H_{12}Cl_3NO_4.$$

Bei anhaltendem Kochen mit einem grossen Ueberschuss rauchender Salpetersäure geht ein dem Chlorazol im Aeusseren gleichendes, aber $C_2H_2Cl_2N_2O_4$ zusammengesetztes Product (vielleicht $C_2H_2Cl_2(NO_2)NO_2$ = Bichlornitroglycocoll) in geringer Menge über; sowie dessen Bildung beendigt ist, scheidet sich aus dem Retorteninhalt beim Erkalten ein krystallinischer Körper aus und die davon abgegossene Flüssigkeit giebt beim Verdunsten eine der ursprünglichen gleichende harzige Verbindung in grösster Menge; Oxalsäure ist nicht unter den Zersetzungsproducten.

Der hier erhaltene krystallinische Körper besteht aus lockeren, feinen, seideglänzenden, langen Nadeln, riecht der Benzoe ähnlich, schmilzt bei gelindem Erhitzen und sublimirt unverändert, löst sich leicht in Alkohol und auch in heissem Wasser, in welchem er vor der Lösung schmilzt, reagirt sauer und besitzt (manchmal) die Zusammensetzung $C_7H_4Cl_2O_3$; von der Bichlorsalicylsäure, mit welcher er also isomerisch ist, unterscheidet er sich dadurch, dass er in heisser Salpetersäure leicht und unverändert löslich ist. Mit den Metallen bildet er Salze; die der Alkalisalze sind leicht löslich in kaltem Wasser und krystallinisch, in ihrer Lösung bringt Silbersalz einen braunen, amorphen Niederschlag von wechselnder Zusammensetzung hervor.

Das in grösster Menge aus $C_{12}H_{12}Cl_3NO_4$ mit Salpetersäure entstehende und in der Mutterlauge bleibende Product wird durch Destillation und Waschen mit heissem Wasser gereinigt. Es ist dann klar, gelbröthlich, dickflüssig, lässt sich in Fäden ziehen, löst sich schwer in Wasser, leicht in warmer Salpetersäure, Alkohol und Aether, zieht begierig Wasser aus der Luft an, besitzt in der Kälte keinen Geruch, liefert beim Erhitzen zum Husten reizende, eigenthümliche Dämpfe und verflüchtigt sich unverändert. Es reagirt sauer, löst sich leicht in Alkalien, giebt mit Natrium ein in sternförmig gruppirten Nadeln anschiessendes, zerfliessliches, mit den übrigen Metallen nicht krystallisirende Salze. — Die Zusammensetzung ist $C_6H_3Cl_2(NO_2)O$, entspricht also der eines zweifach gechlorten Nitrophenylalkohols, mit dem die Eigenschaften aber nicht übereinstimmen (vergl. S. 705); bei Behandlung mit Zink und Salzsäure tritt ein dem Phenylalkohol ähnlicher Geruch auf, der jedoch beim Erwärmen verschwindet.

3. Der nach dem Eindampfen der Mutterlauge von der vorigen Verbindung (2) auf Zusatz von Wasser sich abscheidende ölförmige Körper gleicht dem unter 2 beschriebenen, ist aber dünnflüssiger, von braunrother oder hellerer Farbe, riecht stark angenehm und gewürzig, löst sich leicht in Alkohol und etwas mehr als 2 in Wasser, verbrennt beim Erhitzen unter Abscheidung von Kohle ohne Verpuffung. Er reagirt sauer, giebt mit Silberlösung braune, amorphe Niederschläge von wechselnder Zusammensetzung, geht mit Barium eine braune, amorphe,

in Wasser schwer lösliche Verbindung ein, liefert mit den übrigen Metallsalzen ebenfalls braune und amorphe Niederschläge und löst sich kaum in Ammoniak. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{13}H_{18}Cl_3NO_9$.

Wird er auf gleiche Weise wie 2 mit Salpetersäure behandelt, so zeigen sich dieselben Erscheinungen: Es geht dem früher beschriebenen gleichendes Chlorazol von der Zusammensetzung $C_2HCl_2NO_5$ in geringer Menge über, der Retorteninhalt scheidet beim Erkalten einen feinpulverigen, krystallinischen Körper ebenfalls in geringer Menge ab und die davon getrennte Flüssigkeit liefert beim Eindampfen ein gelbes, öliges, mit Wasser zu waschendes Product; der feinpulverige krystallinische Körper ist geruchlos, schwer löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol und krystallisirt daraus in weissen, sehr feinen, kurzen, sternförmig vereinigten Nadeln, schmilzt beim Erhitzen, entwickelt angenehm riechende, zum Husten reizende Dämpfe und sublimirt in lockeren Nadeln und reagirt sauer. Die Zusammensetzung scheint $C_8H_6Cl_2O_2$ zu sein.

Das ölige Product ist klar hellgelb, fast geruchlos, von bitterem Geschmack, wenig in Wasser, leicht in Alkohol löslich und lässt sich in weissen Dämpfen unter Verbreitung eines eigenthümlichen Geruchs sublimiren. Es reagirt sauer und geht mit den Metallen amorphe, orange oder braunroth gefärbte Verbindungen ein.

Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{12}H_{16}Cl_3NO_9$.

4. Die oben als mit Fumarsäure wahrscheinlich identisch bezeichnete Säure besitzt nicht nur die Zusammensetzung derselben, sondern auch die Eigenschaften, wird z. B. aus sehr verdünnter Lösung von Silberlösung gefällt (S. 494).

§. 627. Xanthoproteinsäure. — Sie bildet sich bei Einwirkung von Salpetersäure auf die Proteinstoffe und wurde schon von Fourcroy und Vauquelin beobachtet, von Mulder (Ann. 28, 76; 36, 81) und van der Pant (Jahresber. 1849, 507) näher untersucht. — Eiweiss, Käse, Wolle, Horn u. s. w. werden 48 Stunden oder noch länger in der Kälte mit Salpetersäure behandelt; ein Theil geht in Lösung, wird aber durch Wasser wieder gefällt und zugleich mit dem Ungelösten mit Wasser und Weingeist vollständig ausgewaschen. — Die Xanthoproteinsäure ist ein gelbes, nicht krystallinisches Pulver, unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether, wenig löslich in kochendem Wasser, verbrennt beim Erhitzen und hinterlässt eine voluminöse Kohle. In erwärmter Salpetersäure und Salzsäure löst sie sich mit gelber, in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe und in den Lösungen bringt Wasser weisse Niederschläge hervor, welche Verbindungen der Xanthoproteinsäure mit der Mineralsäure sein sollen, sich aber beim Auswaschen mit Wasser wieder zersetzen und gelb werden. In den Alkalien löst sich die Xanthoproteinsäure mit rother Farbe und beim Abdampfen bleiben rothe, nicht krystallisirende, und beim Erhitzen nicht verpuffende Salze; die Lösungen derselben geben mit vielen Metallsalzen gefärbte Niederschläge. — Chlorgas entfärbt die ammoniakalische Lösung der Xanthoproteinsäure und

bildet einen gelblichweissen, nach dem Waschen und Trocknen citronengelb erscheinenden Niederschlag, der Chlor entfärbt und sich in Ammoniak unter Stickgasentwickelung löst. — Die aus verschiedenen Proteinstoffen mit Salpetersäure dargestellte Xanthoproteinsäure stimmt in ihrer Zusammensetzung — wie aus van der Pant's zahlreichen Analysen hervorgeht — so weit überein, dass man wohl die Gleichheit der erhaltenen Producte annehmen kann; das Mittel aus den Analysen führt zur Zusammensetzung:

Ɵ	=	50,0
H	=	6,3
N	=	14,7
S	=	1,3
Θ	=	27,7
		100,0

Tyrosin, $\mathrm{Ɵ_9 H_{11} N Θ_3}$. — Vielleicht besitzt das Tyrosin eine ähnliche Constitution wie die Alanine, wofür z. B. schon seine Fähigkeit mit Säuren und Metallen Salze zu bilden spricht; das Auftreten des Phenylalkohols bei der trocknen Destillation und des Chloranils beim Einwirken der Salzsäure und des chlorsauren Kaliums verweisen es zu den aromatischen Verbindungen (vergl. Städeler, Ann. 116, 100). — Es wurde 1846 von Liebig (Ann. 57, 127) entdeckt, der es beim Schmelzen des Käses mit Kalihydrat erhielt; aus den Proteinsubstanzen und verwandten Stoffen ist es häufig durch Einwirkung des schmelzenden Kalihydrats oder kochender verdünnter Schwefelsäure, wobei immer noch Leucin (§. 160), zuweilen noch ein anderer Körper, sogenanntes Leucinsäurenitril (siehe unten) entsteht, dargestellt: Von Bopp (Ann. 69, 20; aus Casein, Fibrin und Albumin), Hinterberger (Ann. 71, 72; aus Horn), Leyer und Köller (Ann. 83, 332; aus Federn, Igelstacheln, Haaren, Flügeldecken der Maikäfer, Globulin und Hämatin), Städeler (Ann. 111, 12; aus Muskelfibrin und Pflanzenfibrin, Fibroin und Schleim) und von Erlenmeyer und Schöffer (Jahresber. 1859, 596), welche zugleich die Quantität des aus verschiedenen Proteinstoffen erhaltenen Tyrosins und Leucins bestimmten. Es bildet sich bei der Fäulniss der Hefe nach Alex. Müller (Journ. f. prakt. Chem. 57, 162 und 447), ist in der Cochenille von Warren de la Rue (Ann. 64, 35) nachgewiesen und findet sich zuweilen im Organismus und dann immer in Begleitung des Leucins (Frerichs und Städeler, Jahresber. 1854, 675: in krankhafter Leber; Jahresbericht 1856, 702: in krankhafter Leber, zuweilen auch in der Milz und in der Pankreas [auch von Virchow darin gefunden]; Jahresber. 1858, 551 und 1860, 571: im Flusskrebs, Spinnen, Raupen und Puppen). Im Ratanhiaextract wollte Wittstein (Jahresber. 1854, 656) Tyrosin gefunden haben, Städeler (Ann. 116, 60) erhielt daraus nur einen dem Tyrosin sehr ähnlichen, aber kohlenstoff- und wasserstoffreicheren, dagegen stickstoffärmeren Körper. — Die Metamorphosen des Tyrosins sind besonders von Städeler (Ann. 116, 60) untersucht.

In einem kupfernen Kessel wird verdünnte Schwefelsäure (1 Vol. Säure auf 4 Vol. Wasser) mit Hornspänen (die Hälfte vom Gewicht der angewandten Schwefelsäure) etwa 12 Stunden unter Ersetzung des verdampfenden Wassers gekocht, dann mit Wasser verdünnt, mit Kalkbrei bis zur alkalischen Reaction

vermischt, colirt und der Rückstand noch einmal mit heissem Wasser ausgezogen; die Flüssigkeit wird in der Siedhitze auf etwa $^2/_3$ Vol. der angewandten verdünnten Schwefelsäure eingedampft, mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, nach 12 Stunden das abgeschiedene unreine Tyrosin gesammelt und aus der Mutterlauge nach dem Eindampfen noch mehr zugleich mit Leucin gewonnen, welche man mit kaltem Wasser trennt. Das unreine Tyrosin wird mit verdünnter Natronlauge erhitzt, filtrirt, das Filtrat mit kohlensaurem Natrium vom Calcium befreit, dann mit Schwefelsäure neutralisirt und mit Essigsäure übersättigt: Nach 12 Stunden wird das abgeschiedene Tyrosin wieder gesammelt und nochmals durch Umkrystallisiren aus Ammoniakflüssigkeit gereinigt: Man gewinnt etwa 4 Proc. Tyrosin und 8 Proc. Leucin (Städeler). — Nach Erlenmeyer und Schöffer (l. c.) liefern bei dreistündigem Kochen 1 Th. der folgenden (getrockneten) Substanzen mit 5 Th. (bei Horn mit 10 Th.) verdünnter Schwefelsäure (1 Th. Säure auf $1^1/_2$ Th. Wasser):

	Leucin.	Tyrosin.
Nackenband	36 bis 45 Proc.	$^1/_4$ Proc.
Blutfibrin.........	14 „	2 „
Fleischfibrin	18 „	1 „
Hühnereiweiss	10 „	1 „
Horn	10 „	3,6 „

Das Tyrosin krystallisirt aus heissem Wasser in seideglänzenden, büschelförmig vereinigten Nadeln, die beim Trocknen sehr zusammenfallen und sich verfilzen, aus heisser verdünnter Salzsäure in ziemlich dicken (salzsäurefreien) Prismen, löst sich in 150 Th. siedendem, in 1900 Th. kaltem Wasser (von 16°), in etwa 13500 Th. kaltem neunzigprocentigem, nicht viel mehr in siedendem Weingeist und nicht in Aether; beim Erhitzen zersetzt es sich, riecht nach verbranntem Horn und liefert unter anderen Producten viel Phenylalkohol. — In Säuren und Alkalien ist das Tyrosin löslich und geht mit einigen von ihnen Verbindungen ein oder wird zersetzt. Von Chlor und Brom wird es bei länger dauernder Einwirkung in Chloranil und Bromanil verwandelt. Wird in die salzsaure Lösung des Tyrosins chlorsaures Kalium eingetragen, so tritt weinrothe Färbung ein, bald scheiden sich Flocken ab, die sich zuletzt in untersinkende Oeltropfen verwandeln und bei der Destillation geht jetzt gechlortes Aceton über; es bleibt eine Harzmasse zurück die zuletzt von Salzsäure und chlorsaurem Kalium in Chloranil übergeführt wird.

Beim Erwärmen mit Bleisuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure entwickelt sich langsam Kohlensäure und die braune, mit kohlensaurem Barium von Schwefelsäure befreite Flüssigkeit lässt auf Zusatz von absolutem Weingeist einen dunkeln Niederschlag fallen, während das Filtrat beim Verdunsten kleine Krystalle in geringer Menge liefert (Wicke, Ann. 101, 317). — Eine alkalische Tyrosinlösung zersetzt das übermangansaure Kalium schon in der Kälte energisch unter Bildung von Oxalsäure und einer braunen Substanz (Neubauer, Ann. 106, 72). Mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure destillirt liefert das Tyrosin Kohlensäure, Blausäure, Bittermandelöl, Ameisensäure, Essigsäure und Benzoesäure (Froehde, Jahresber. 1860, 579).

Das Tyrosin wird nicht von neutralem oder basisch essigsaurem Blei gefällt, auf Zusatz von Ammoniak entsteht aber ein Tyrosin enthaltender Niederschlag. Essigsaures Quecksilber(oxyd) fällt die Tyrosinlösung nicht, ist jedoch vorher basisch

essigsaures Blei hinzugefügt, so wird das Tyrosin fast vollständig als Quecksilberverbindung ausgefällt. Salpetersaures Quecksilber(oxyd) bringt in der Tyrosinlösung keinen Niederschlag hervor, auf Zusatz von Natron scheidet sich eine aus Tyrosin, Quecksilber und Salpetersäure bestehende Verbindung ab. — Eine nicht zu verdünnte Tyrosinlösung färbt sich beim Kochen mit salpetersaurer Quecksilber(oxyd)lösung roth und setzt einen braunrothen Niederschlag ab (R. Hoffmann, Ann. 87, 123). — Etwas Tyrosin mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure gelinde erwärmt liefert nach dem Verdünnen mit Wasser und Neutralisiren mit kohlensaurem Barium eine Flüssigkeit, die mit Eisenchlorid violett gefärbt wird (Piria, Ann. 82, 252. Städeler l. c.).

Verbindungen des Tyrosins mit Metallen.

Mit Ammoniak scheint keine Verbindung zu bestehen, das Tyrosin löst sich reichlich in Ammoniak, krystallisirt aber unverändert wieder heraus. — Bariumverbindung, $C_9H_9Ba_2N\Theta_3 + 2H_2\Theta$. Sie scheidet sich beim Eintragen des Tyrosins in warm gesättigtes Barytwasser als schwerer, aus prismatischen Krystallen bestehender Niederschlag ab, der bei 180^0 das Krystallwasser verliert; Kohlensäure fällt das Barium vollständig. Beim Kochen des Tyrosins mit Wasser und kohlensaurem Barium scheint eine Verbindung $C_9H_{10}BaN\Theta_3$ zu entstehen. — Silberverbindung, $C_9H_9Ag_2N\Theta_3 + H_2\Theta$. Sie scheidet sich in amorphen Kügelchen ab, wenn zu einer concentrirten salpetersauren Silberlösung ammoniakalische Tyrosinlösung getropft wird; sie ist wenig löslich in Wasser, zersetzt sich beim Kochen damit unter Abscheidung von Silberoxyd, reagirt alkalisch, löst sich leicht in Salpetersäure und Ammoniak und verpufft beim Erhitzen. — $2(C_9H_{10}AgN\Theta_3) + H_2\Theta$. Wird bei Darstellung der vorigen Verbindung überschüssige ammoniakalische Tyrosinlösung zugefügt, so bildet sich kein Niederschlag mehr, aber bei annähernder Neutralisation mit Salpetersäure setzen sich schwere, mikroskopische Tafeln ab, die sich schon bei 100^0 bräunen, in den übrigen Eigenschaften der vorigen Verbindung gleichen.

Verbindung des Tyrosins mit Säuren.

Aus dem Verhältniss des Tyrosins zur Säure in einer Lösung, welche bei längerem Stehen der Säure mit überschüssigem Tyrosin entstanden ist, scheint hervorzugehen, dass es Verbindungen von 1 Mol. Tyrosin mit 2 Mol. Säure giebt.

Salzsaures Tyrosin, $C_9H_{11}N\Theta_3,HCl$. Das Tyrosin löst sich leicht in Salzsäure und auf Zusatz überschüssiger concentrirter Salzsäure scheidet sich obige Verbindung in nadelförmigen Krystallen ab, die bei freiwilligem Verdunsten der salzsauren Lösung in gut ausgebildeten, harten Krystallen gewonnen wird. Wasser und verdünnter Weingeist zerlegen sie sogleich in Salzsäure und Tyrosin, absoluter Weingeist löst sie leicht, Aether nicht; die weingeistige Lösung giebt mit Platinchlorid keinen Niederschlag und hinterlässt beim Verdunsten über Schwefelsäure eine zerfliessliche krystallinische Masse (C. Wicke, Ann. 101, 314. Städeler l. c.). — Salpetersaures Tyrosin. Mit Wasser zum Brei angerührtes Tyrosin färbt sich nicht, wenn Salpetersäure nicht im Ueberschuss zugefügt wird, die vom ungelösten Tyrosin filtrirte Flüssigkeit setzt beim freiwilligen Verdunsten strahlig verwachsene, feine Nadeln — wahrscheinlich $C_9H_{11}N\Theta,NH\Theta_3$ — ab, trocknet aber grösstentheils zu einer braunrothen Masse ein. — Schwefelsaures Tyrosin, $C_9H_{11}N\Theta_3,SH_2\Theta_4$. Ueberschüssiges Tyrosin wird mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und das Filtrat der freiwilligen Verdunstung überlassen; es schiessen lange feine Nadeln an, die durch Eisenchlorid nicht gefärbt werden, bei 115^0 keinen Gewichtsverlust erleiden, sich leicht in Wasser lösen, doch nach einigen Augenblicken aus der wässrigen Lösung Tyrosin abscheiden. Mit organischen Säuren haben keine Verbindungen dargestellt werden können.

Nitrotyrosin, $C_9H_{10}(N\Theta_2)N\Theta_3$ (Strecker, Ann. 73, 70. Städeler l. c.). — Tyrosin wird mit der vierfachen Gewichtsmenge Wasser übergossen und eine dem Wasser gleiche Menge Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. allmälig zugesetzt; die farblose Lösung erwärmt sich bald von selbst, färbt sich roth

und hat nach zwölfstündigem Stehen an einem kühlen Orte eine reichliche Krystallisation von salpetersaurem Nitrotyrosin abgeschieden; das Salz wird nach dem Abpressen zwischen Papier in Wasser gelöst und so viel Ammoniak zugemischt, als ohne Röthung geschehen kann, worauf sich bald gelbes Nitrotyrosin absetzt; auch essigsaures Ammonium scheidet es aus der Lösung seiner Salze. — Das Nitrotyrosin ist wenig in kaltem, etwas mehr in heissem Wasser löslich und setzt sich aus dieser Lösung in zarten, blassgelben, warzig vereinigten Nadeln ab, aus der weniger gesättigten Lösung auf Zusatz von Weingeist in schönen, wawellitähnlichen Drusen, löst sich nicht in Weingeist und Aether, schmeckt schwach bitter, röthet Lackmus und zersetzt sich über 100° mit schwacher Verpuffung unter Entwickelung gelbrother Dämpfe, die sich theils zu rothbraunen Tropfen, theils zu wenig gefärbten Krystallen condensiren. In Ammoniak und den fixen Alkalien löst es sich leicht mit rother Farbe, auch von verdünnten Mineralsäuren wird es reichlich aufgenommen, von Essigsäure aber kaum mehr, als von Wasser. — Es verbindet sich mit den Säuren und Metallen wie das Tyrosin.

Die Bariumverbindung, $C_9H_9Ba(NO_2)NO_3$, entsteht beim Kochen des Nitrotyrosins mit Wasser und kohlensaurem Barium und bleibt beim Verdunsten der orangerothen Lösung als blutrothe, amorphe Masse zurück. — Die Silberverbindung, $C_9H_8Ag_2(NO_2)NO_3 + H_2O$, fällt als orangefarbener Niederschlag, der sich bald in ein tief rothes, körniges Pulver verwandelt, wenn eine ziemlich concentrirte Silberlösung mit einer ammoniakalischen Nitrotyrosinlösung vermischt wird; in Wasser ist sie etwas löslich. — Eine Verbindung $C_9H_9Ag(NO_2)NO_3$ scheint beim Vermischen dieser Lösungen von anderer Concentration zu entstehen.

Salzsaures Nitrotyrosin, $2(C_9H_{10}(NO_2)NO_3, HCl) + H_2O$. In Wasser und Weingeist leicht lösliche, citronengelbe, zu Büscheln verwachsene Nadeln. — Salpetersaures Nitrotyrosin, $C_9H_{10}(NO_2)NO_3, NHO_3$. Darstellung siehe oben. Citronengelbe Nadeln, nicht in Aether, leicht in Weingeist und in 5 Th. Wasser löslich; diese Lösung zersetzt sich beim Stehen unter Abscheidung von Nitrotyrosin und setzt beim Vermischen mit dem gleichen Volum Salpetersäure das Salz in schönen Krystallbüscheln ab. — Schwefelsaures Nitrotyrosin, $2C_9H_{10}(NO_2)NO_3, SH_2O_4$. Gelbe Nadeln oder Körner.

Binitrotyrosin, $C_9H_9(NO_2)_2NO_3$ (Städeler). — Salpetersaures Nitrotyrosin wird mit einer Mischung gleicher Theile Wasser und Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. in gelinder Wärme verdunstet, der citronengelbe Rückstand mit kaltem Wasser gewaschen und aus kochendem Wasser umkrystallisirt; zugleich bilden sich bei dieser Operation Oxalsäure und einige andere Producte. — Das Binitrotyrosin krystallisirt in goldgelben, glänzenden Blättchen, löst sich sehr wenig in kaltem, auch schwierig in heissem Wasser, leicht in Weingeist, weniger in Aether, schmeckt säuerlich, färbt intensiv gelb, schmilzt über 115° und zersetzt sich mit schwacher Verpuffung. Beim Kochen mit Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. wird nur eine geringe Menge in eine weiche, harzähnliche Substanz zersetzt. — Verbindungen mit Säuren geht es nicht ein, mit Metallen vereinigt es sich zu theils gelb, theils roth gefärbten Salzen, die beim Erhitzen mit Heftigkeit verpuffen.

Die Ammoniumverbindung krystallisirt aus der mit Weingeist und Aether vermischten wässrigen Lösung in langen, chromrothen, zu Sternen vereinigten Nadeln. — Die Calciumverbindung, $C_9H_7Ca_2(NO_2)_2NO_3 + 3H_2O$, fällt in goldgelben, sechsseitigen Tafeln auf Zusatz von Ammoniak zu einer mit Chlorcalcium vermischten Lösung des Binitrotyrosins, löst sich nicht in Wein-

geist und Aether, wenig in Wasser, leichter in verdünnter Essigsäure, aus welcher es beim Erkalten grösstentheils in Tafeln krystallisirt, in den essigsauren Mutterlaugen scheint ein saures Salz zu bleiben, welches in prismatischen Krystallen anschiesst, wenn die mit Ammoniak neutralisirte Flüssigkeit zum Syrup verdunstet wird. — Die Bariumverbindung, $C_9H_7Ba_2(NO_2)NO_3 + 2H_2O$, krystallisirt in rubinrothen, ziemlich dicken Prismen und ist leichter löslich als die Calciumverbindung. — Die Silberverbindung wird von Ammoniak aus einer Mischung des Binitrotyrosins mit salpetersaurem Silber in rothen Flocken, die bald krystallinisch werden, gefällt.

Tyrosinschwefelsäure (Städeler). — Beim einstündigen Erhitzen des Tyrosins mit dem Vier- bis Fünffachen concentrirter Schwefelsäure im Wasserbade entsteht eine einbasische Säure, $C_9H_{11}(SO_2)NO_4$, die durch Verdünnen des Products mit Wasser, Neutralisiren mit kohlensaurem Barium und Zersetzen des Filtrats mit Schwefelsäure theils als wasserfreie, krystallinische Säure mit dem schwefelsauren Barium zu Boden fällt, theils als wasserhaltige, pulverförmige Säure beim Abdampfen der Mutterlauge sich abscheidet.

Die krystallinische Tyrosinschwefelsäure ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem Wasser nur langsam löslich und setzt sich aus dieser Lösung erst beim langen Stehen oder Abdampfen, oder beim Vermischen mit Salzsäure oder Salpetersäure in Prismen oder Tafeln wieder ab; in Weingeist ist sie selbst in der Siedhitze nur wenig löslich.

Die stärkemehlartige, pulverige Tyrosinschwefelsäure besitzt sehr schwankenden Wassergehalt, von 0,8 bis 12,0 Proc., welcher letzte Gehalt der Formel $C_9H_{11}(SO_2)NO_4 + 2H_2O$ entspricht; sie ist in Wasser und Weingeist weit löslicher als die krystallinische Säure.

Die Tyrosinschwefelsäure reagirt stark sauer, schmeckt säuerlich, hinterher etwas bitter, bläht sich beim Erhitzen auf und entwickelt beim starken Glühen einen an salicylige Säure erinnernden Geruch. Die Salze sind amorph und grösstentheils in Wasser leicht löslich; ihre Lösungen werden, wie auch die der freien Säure, durch Eisenchlorid prachtvoll violett gefärbt und geben mit basisch essigsaurem Blei einen flockigen Niederschlag. — Das Bariumsalz, $C_9H_{10}Ba(SO_2)NO_4 + 2H_2O$, ist eine amorphe, gummiähnliche Masse, die salzig und bitter schmeckt und alkalisch reagirt. — Das Calciumsalz, $2(C_9H_{10}Ca(SO_2)NO_4) + 5H_2O$, gleicht vollkommen dem vorigen Salz.

Wird zur Darstellung der Tyrosinschwefelsäure das Tyrosin in dem oben angegebenen Verhältniss mit der Schwefelsäure anhaltend über der Weingeistlampe erhitzt, so erhält man bei der Behandlung mit kohlensaurem Barium ein dem vorhin beschriebenen gleich zusammengesetztes amorphes Bariumsalz, das neutral reagirt und süss schmeckt, mit Eisenchlorid jedoch auch die violette Färbung giebt.

Beim Erhitzen des Tyrosins mit der zwei- oder dreifachen Menge der vorhin genommenen Schwefelsäure über der Weingeistlampe, entstehen zweibasische Säuren, die sich gegen Eisenchlorid wie die früheren verhalten. — Nach dem Verdünnen mit Wasser und der Neutralisation mit kohlensaurem Barium krystallisirt beim Verdunsten des Filtrats ein Bariumsalz, $C_9H_9Ba_2(SO_2)NO_4 + 3H_2O$, in kleinen, farblosen, alkalisch reagirenden Warzen, die geschmacklos, schwer in kaltem, reichlich in siedendem Wasser löslich sind. — Aus der Mutterlauge setzen sich bei freiwilligem Verdunsten

amorphe Krusten ab, welche in einer kleinen Menge siedenden Wassers gelöst beim Erkalten sich gelatinös wieder abscheiden. — Auch anders zusammengesetzte Bariumsalze sind auf ähnlichem Wege erhalten worden (Städeler, Jahresbericht 1854, 675).

Erythrosin nennt Städeler (l. c.) das rothe Product, welches beim Auflösen des Tyrosins in überschüssiger Salpetersäure oder beim freiwilligen Verdunsten der Lösung des salpetersauren Tyrosins an der Luft gebildet wird. Nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen besitzt es eine rothbraune Farbe, ist unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, wird leicht von schwefelsäurehaltigem Weingeist gelöst, von Ammoniak zum Theil wieder gefällt; die Lösung behält dann eine im durchfallenden Lichte grüne, im auffallenden Lichte undurchsichtig rothe Farbe, wie defibrinirtes Blut. Beim Verdampfen der mit Ammoniak neutralisirten Flüssigkeit und Waschen des Rückstandes mit Wasser bleibt das Erythrosin wieder mit dunkelbrauner Farbe, ist wieder in schwefelsäurehaltigem Weingeist, und mit braunrother oder dunkelvioletter Farbe in Alkalien löslich; concentrirte Schwefelsäure löst es langsam mit dunkelvioletter Farbe; beim Erhitzen bläht es sich auf ohne zu schmelzen und liefert empyreumatische Producte.

Städeler hält die Identität des Erythrosins mit dem Hämatoidin für möglich.

§. 628. Sogenanntes Leucinsäurenitril, $\mathrm{C}_6\mathrm{H}_{11}\mathrm{NO}$. — Von Bopp (Ann. 69, 28) wurde bei Darstellung des Tyrosins und Leucins aus Proteinsubstanzen mit verdünnter Schwefelsäure aus der Mutterlauge nach mehrmonatlichem Stehen dieser Körper in geringer Menge erhalten. Später stellte Hesse (Journ. f. prakt. Chem. 70, 38) ihn aus dem Pseudoleucin — einem bei der Fäulniss der Hefe auftretenden schwefelhaltigen Producte — durch Sublimation im Kohlensäurestrome dar und bestimmte die Zusammensetzung. Auch Erlenmeyer und Schöffer (Jahresber. 1859, 597) gewannen ihn bei Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf einige Proteinsubstanzen in geringer Menge und mit einem schwefelhaltigen Stoffe verunreinigt und später machten noch Hesse und Limpricht (Ann. 116, 201) und Erlenmeyer (Ann. 119, 17) einige Angaben über ihn.

Das beim Kochen des Horns z. B. gewonnene rohe Tyrosin wird mit heissem Weingeist ausgezogen und der beim Verdunsten der weingeistigen Lösung bleibende Rückstand mehrere Mal aus Weingeist umkrystallisirt (Hesse und Limpricht). — Die vom meisten Tyrosin befreite leucinhaltige Mutterlauge wird zum Syrup verdunstet und dieser nach einigen Tagen mit Wasser verdünnt und vom abgeschiedenen sogenannten Leucinsäurenitril durch Filtration getrennt; das Filtrat liefert nach dem Abdampfen und Stehen wieder Krystalle und die Operation kann mit demselben Erfolge sehr oft wiederholt werden. Das sogenannte Leucinsäurenitril scheint demnach kein directes Zersetzungsproduct der Proteinsubstanzen zu sein, sondern sich erst aus dem Leucin zu bilden, von dem es sich auch nur durch einen Mindergehalt von $\mathrm{H}_2\mathrm{O}$ unterscheidet (Erlenmeyer).

Das sogenannte Leucinsäurenitril krystallisirt in langen, weissen, seideglänzenden, büschelförmig vereinigten Nadeln, die sich kaum in kaltem, mehr in heissem Wasser, schwer in Aether, leicht in starkem Alkohol, namentlich in der Wärme lösen und zwischen 173° bis 180° sublimiren ohne vorher zu schmelzen. — In verdünnter Schwefelsäure löst es sich und zersetzt sich nach und nach, ebenso in verdünnter Natronlauge unter Ammoniakentwickelung (Hesse; nach Bopp ist es so gut wie unlöslich in Salzsäure und Kali).

Proteinstoffe des Thierreichs.

§. 629. Albumin. — Es findet sich in den meisten Flüssigkeiten des Organismus gelöst: im Blute, Chylus, der Lymphe, in der die thierischen Gewebe tränkenden Flüssigkeit, in den Eiern u. s. w.; im Harne kommt das Albumin nur bei gewissen Krankheiten vor, Speichel, Magensaft, Galle, Darmsaft u. s. w. enthalten nur so geringe Mengen Proteinsubstanzen aufgelöst, dass die Erkennung desselben als Albumin mit Schwierigkeiten verknüpft ist. — Das Albumin ist in löslicher und unlöslicher Modification bekannt, ob die letztere sich ebenfalls im Organismus findet, ist noch unentschieden, da man keine sicheren Merkmale zur Unterscheidung des unlöslichen Albumins vom Fibrin z. B. kennt.

Die Darstellung des Albumins in der löslichen Modification geschieht nach Wurtz (Journ. f. prakt. Chem. 32, 503) am leichtesten aus dem Weissen der Eier: Es wird dasselbe nach dem Vermischen mit dem doppelten Volum Wasser durch Leinwand und dann durch Papier filtrirt, das Filtrat mit nicht überschüssig zugesetztem basisch essigsaurem Blei gefällt, der Niederschlag gewaschen, mit Wasser zum Brei angerührt, mit Kohlensäure zerlegt, wieder filtrirt und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt, welcher etwas gelöstes Blei in Schwefelblei verwandelt, aber noch nicht fällt. Es wird vorsichtig auf 60° erwärmt, bei welcher Temperatur eine geringe Menge des Albumins coagulirt und das Schwefelblei mit niederreisst, worauf man endlich das Filtrat bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur in einer flachen Schale eindampft. — Die Lösung des so dargestellten Albumins reagirt sauer, fängt an bei 59°,5 sich zu trüben, scheidet bei 61° bis 63° Flocken ab und gerinnt in höherer Temperatur vollständig. — Die Eigenschaften, welche von anderen Beobachtern vom löslichen Albumin angegeben sind, beziehen sich auf nicht vollkommen reines Albumin, woraus sich viele Abweichungen erklären.

Das unter 50° abgedampfte und dann mit Aether und schwachem Alkohol ausgezogene Hühnereiweiss ist eine gelbliche, durchscheinende, leicht zerreibliche Masse, die beim Reiben elektrisch wird, nicht sauer reagirt und beim Verbrennen kohlensaures Alkali hinterlässt. — Im trocknen Zustande kann es auf 100° erhitzt werden, ohne in die unlösliche Modification überzugehen, in Wasser quillt es zuerst auf und löst sich dann zu einer schleimigen, schwer filtrirbaren Flüssigkeit, die, wenn die Lösung concentrirt ist, bei 60° bis 61°, wenn sie verdünnter ist, erst in höherer Temperatur coagulirt. Die Lösung lenkt die Polarisationsebene nach links: $[\alpha] = -27°,4$. Alkohol und Aether lösen das Albumin nicht, Alkohol fällt es aus der wässrigen Lösung und zwar fällt der concentrirte Alkohol die unlösliche, verdünnter die lösliche Modification; Alkohol nur bis zur Trübung zur wässrigen Albuminlösung gefügt, macht sie nach einiger Zeit gelatiniren, beim Erwärmen wird sie flüssig; Kreosot und Anilin scheiden aus der wässrigen Lösung unlösliches Albumin ab, Kälberlab ist ohne Einwirkung.

Wird ozonisirte Luft durch eine Albuminlösung geleitet, so wird sie trübe, erscheint im auffallenden Lichte röthlich, im durchfallenden grünlichgelb und bildet einen Schaum, der mit weissen, dem Fibrin

gleichenden Coagulis durchsetzt ist; bei fortgesetztem Durchleiten verschwindet dieser Schaum wieder, die Flüssigkeit wird heller, reagirt sauer, bleibt beim Kochen klar und wird weder durch Säuren noch Metallsalze, ausser durch basisch essigsaures Blei gefällt, wird aber von Alkohol stark getrübt. Beim Abdampfen bleibt ein syrupartiger, in Alkohol theilweise löslicher Rückstand, der bei weitem geringer, als das angewandte Albumin ist und weder Harnstoff noch Leucin enthält (Gorup-Besanez, Ann. 110, 96).

Salpetersäure bringt auch in der verdünnten Albuminlösung einen Niederschlag hervor, Salzsäure, Schwefelsäure und Metaphosphorsäure fällen nur die concentrirtere Lösung und diese Niederschläge erhalten das Albumin in der unlöslichen Modification; gewöhnliche Phosphorsäure, Essigsäure, Weinsäure und die meisten organischen Säuren fällen die Albuminlösung nicht, beim Erhitzen scheidet sich dann aber das Albumin in Flocken aus und aus der mit Essigsäure angesäuerten Lösung wird es auch durch neutrale Alkalisalze gefällt. Wird von diesen letzten Säuren ein grosser Ueberschuss zur concentrirten Albuminlösung gefügt, so gelatinirt sie nach einiger Zeit, wird aber beim Erwärmen wieder flüssig und scheint das Albumin in der unlöslichen Modification zu enthalten, denn mit kaltem Wasser lässt sich die Säure mit Zurücklassung des unlöslichen Albumins auswaschen; auch trocknes lösliches Albumin quillt beim Uebergiessen mit diesen Säuren auf und verwandelt sich in die unlösliche Modification. — Beim Erhitzen des Albumins mit Salzsäure in einer Kohlensäureatmosphäre entwickelt sich Schwefelwasserstoff, es werden Salmiak und drei andere Substanzen gebildet, von denen zwei in dem salzsäurehaltigen Wasser löslich sind; die dritte darin unlösliche besitzt die Eigenschaften und Zusammensetzung des Chondrins (Rochleder, Centralbl. 1858, 63). — Gerbsäure fällt das Albumin vollständig. Eine ziemlich concentrirte Albuminlösung gerinnt auf Zusatz einer geringen Menge concentrirter Kalilauge und durch Waschen mit Wasser lässt sich das Alkali entfernen; eine verdünntere Lösung mit sehr wenig Kalilauge vermischt gerinnt erst beim Erhitzen; eine concentrirte Albuminlösung gesteht vollkommen auf Zusatz von Kalilauge; die Lösung kann jedoch unter Umständen, wenn nur sehr wenig Kalilauge zugefügt wurde, auch klar bleiben, bei Neutralisation des Alkalis mit Essigsäure scheidet sich das Albumin ab (wenn noch phosphorsaures Natrium zugesetzt ist erst bei Gegenwart überschüssiger Säure), welches also durch das Alkali in die unlösliche Modification verwandelt wurde, und verdampft man die kalische Lösung, so bildet sich wie bei einer Caseinlösung an der Oberfläche eine Haut, setzt man jedoch Kochsalz oder ein schwefelsaures Alkali hinzu, so tritt beim Erhitzen Gerinnung ein. Alkalireiches Albumin wird aus seinen Lösungen durch Salze — namentlich von Chlorcalcium und Bittersalz, weniger von Glaubersalz und Kochsalz — ausgeschieden und zwar hängt diese Fällbarkeit von der Intensität der Alkalieinwirkung ab, ob es durch dieselbe mehr oder weniger in die unlösliche Modification übergeführt ist (Panum, Jahresber. 1852, 690. Virchow, Ann. 91, 334). — Der durch concentrirte Kalilauge in einer

Albuminlösung hervorgebrachte gallertartige Niederschlag scheint schon verändertes Albumin zu enthalten, denn wenn er erst mit Alkohol, darauf mit Wasser gewaschen wird, bleibt unlösliches Albumin zurück, wäscht man aber erst mit Wasser, so ist die zurückbleibende Gallerte im frischen Zustande in heissem Wasser und Alkohol löslich, wird daraus durch Kochen nicht, dagegen durch geringe Mengen Essigsäure, gewöhnliche Phosphorsäure u. s. w. stark weiss gefällt; nach dem Trocknen oder längere Zeit mit der Luft in Berührung ist die Gallerte unlöslich.

Das Albumin findet sich im Organismus in der Regel in alkalisch reagirenden Flüssigkeiten und also sehr wahrscheinlich als Kalium- oder Natriumalbuminat; beim Kochen scheiden sie das Albumin unvollständig als gallertartige Masse, nach der Neutralisation mit einer Säure vollständig in Flocken ab.

Die Albuminlösung giebt mit den meisten Metallsalzen Niederschläge, doch ist nur von dem mit basisch essigsaurem Blei erhaltenen Niederschlage bekannt, dass sich in ihm das Albumin noch in der löslichen Modification befindet. — Mit Kupfervitriol bildet sich ein hellblaugrüner Niederschlag, der sich leicht schon in geringen Mengen Säure löst. (Nach Mitscherlich [Pogg. Ann. 40, 106] enthält er Schwefelsäure und Kupfer, nach Vogel [Ann. 30, 27] nach vollständigem Auswaschen keine Schwefelsäure.) Sublimat fällt das Albumin vollständig, die Zusammensetzung der sich bildenden Verbindung ist ebenso wenig bekannt, als die mit Kupfervitriol erhaltene, nur weiss man, dass durch anhaltendes Auswaschen das Chlor vollständg entfernt werden kann. Salpetersaures Silber fällt die Albuminlösung weiss. Alaunlösung fällt die nicht zu verdünnte Albuminlösung; Ferrocyankalium bringt nur in der sauren Lösung einen Niederschlag hervor, der in kaustischen und kohlensauren Alkalien leicht löslich ist.

Die unlösliche Modification des Albumins wird durch Fällen des Eiweisses mit Salzsäure, Auswaschen des Niederschlages mit verdünnter Salzsäure, Lösen desselben in Wasser, Fällen mit kohlensaurem Ammonium und Waschen des Niederschlages mit Wasser, Alkohol und Aether erhalten. — Oder die Albuminlösung wird mit Schwefelsäure gefällt und der Niederschlag bis zum Aufhören der sauren Reaction mit Wasser gewaschen (Hruschauer, Ann. 46, 348). — Das coagulirte Albumin ist in feuchtem Zustande weiss, unlöslich in Wasser, neutralisirt die kaustischen Alkalien und löst sich darin auf, die Lösungen werden von Alkohol und von jeder Säure, selbst Kohlensäure, gefällt; nach dem Trocknen ist es gelblich und durchscheinend, quillt im Wasser auf und wird undurchsichtig, erleidet bei anhaltendem Kochen mit Wasser Zersetzung und löst sich theilweise (Mulder, Ann. 47, 309), beim Erhitzen mit Wasser auf 150° im verschlossenen Gefäss vollständig (Wöhler, Ann. 41, 238), wird auch von verdünnter Salpetersäure, Salzsäure und Metaphosphorsäure gelöst, geht mit diesen Säuren, wenn sie concentrirt sind, Verbindungen ein (?), die sich erst beim Auswaschen der überschüssigen Säure in Wasser lösen und durch Alkohol aus der Lösung gefällt werden, bildet mit Schwefelsäure eine unlösliche Verbindung, der mit Wasser alle Säure entzogen werden kann. In gewöhnlicher Phosphorsäure, Essigsäure und

Weinsäure löst sich das coagulirte Albumin, nach dem Trocknen jedoch nur langsam; mit Kohlensäure gesättigtes Wasser löst es ebenfalls, wenn es noch feucht ist.

Das trockne Albumin quillt in concentrirter Schwefelsäure auf und zieht sich auf Zusatz von Wasser dann stark zusammen; nach dem Waschen mit Alkohol enthält es noch Schwefelsäure. Concentrirte Salzsäure löst das Albumin in der Wärme mit blauer oder violetter Farbe; Chlor bringt in der Albuminlösung einen chlorhaltigen Niederschlag hervor.

Das coagulirte Albumin ist mit sehr nahe übereinstimmenden Resultaten von vielen Chemikern analysirt: Mulder (Ann. 24, 256; 28, 73), Scherer (Ann. 40, 36), Dumas und Cahours (Journ. f. prakt. Chem. 28, 415), Rüling (Ann. 58, 309), Verdeil (Ann. 58, 319), Weidenbusch (Ann. 61, 370), v. Baumhauer (Chemische Untersuchungen von Mulder, Heft 3) und Lieberkühn (Jahresber. 1852, 692). — Nach den Untersuchungen des Letztgenannten scheint die Formel des Albumins $C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22}$ und die procentische Zusammensetzung:

$$\begin{aligned} C &= 53{,}6 \\ H &= 6{,}9 \\ N &= 15{,}6 \\ S &= 2{,}0 \\ O &= 21{,}9 \\ \hline & \;\;100{,}0 \end{aligned}$$

zu sein.

Das Eiweiss wurde nach dem Vermischen mit etwas Wasser filtrirt, das Filtrat bei 40⁰ wieder auf das ursprüngliche Volum gebracht, mit concentrirter Kalilauge vermischt, die gallertartige Masse zertheilt, mit kaltem Wasser gewaschen, in heissem Alkohol gelöst, daraus mit Essigsäure oder Phosphorsäure wieder gefällt und nach dem Waschen mit Wasser getrocknet. — Die zuerst mit Kalilauge erhaltene Verbindung zeigt nach dem Waschen mit Wasser, Lösen in Weingeist, Fällen aus dieser Lösung mit Aether und Trocknen bei 130⁰ die Zusammensetzung: $C_{72}H_{110}K_2N_{18}SO_{22} + H_2O$; nach dem Trocknen ist sie in Weingeist unlöslich. Die Lösung in verdünntem Weingeist giebt mit Metallsalzen Niederschläge von der Zusammensetzung:

$$C_{72}H_{111}BaN_{18}SO_{22} + H_2O; \quad C_{72}H_{110}Zn_2N_{18}SO_{22} + H_2O;$$
$$C_{72}H_{110}Cu_2N_{18}SO_{22} + H_2O; \quad C_{72}H_{111}AgN_{18}SO_{22} + H_2O.$$

Das gelöste Albumin wird in thierischen Flüssigkeiten durch Erhitzen derselben nachgewiesen, nachdem man vorher im Falle alkalischer Reaction mit einigen Tropfen Essigsäure, im Falle saurer Reaction mit Ammoniak neutralisirt hat; das Albumin scheidet sich in Flocken ab. — Zur quantitativen Bestimmung wird das Albumin in der klaren, mit Essigsäure schwach angesäuerten Flüssigkeit durch Erhitzen coagulirt, auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit Wasser, Weingeist und Aether gewaschen, bei 120⁰ bis 130⁰ bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfindet, getrocknet, gewogen und dann durch Verbrennen der Aschengehalt bestimmt, der noch in Abzug gebracht werden muss.

Vitellin (Bence Jones, Ann. 40, 67. Dumas und Cahours, Journ. f. prakt. Chem. 28, 431. Gobley, Ann. 60, 275. v. Baumhauer, Chemische Untersuchungen von Mulder, Heft 3). — Es findet sich im löslichen Zustande im Eigelb. Es wird durch Umrühren desselben mit Wasser, und Filtriren der Flüssigkeit nach dem Klären in wässriger Lösung erhalten. Diese trübt sich bei 60⁰, coagulirt bei 73⁰ bis 76⁰, wird durch Schwefel-

säure, Salzsäure und Salpetersäure, nicht durch gewöhnliche Phosphorsäure und organische Säuren gefällt, unterscheidet sich aber von einer Albuminlösung dadurch, dass sie mit Blei- und Kupfersalzen keine Niederschläge giebt. — Zur Darstellung des coagulirten Vitellins wird vom Eiweiss befreites Eigelb mit kochendem Weingeist ausgezogen, der Rückstand durch anhaltendes Kochen mit Essigsäure gelöst, durch Zusatz von Ammoniak — so dass die Flüssigkeit noch sauer reagirt — wieder gefällt, ausgewaschen und getrocknet (Baumhauer l. c.). Das Gelbe hart gekochter Eier wird mit kochendem Alkohol und Aether ausgezogen (Noad, Jahresber. 1847 und 1848, 841). — Die Eigenschaften des coagulirten Vitellins stimmen mit denen des coagulirten Albumins überein, es scheint aber weniger Kohlenstoff als dieses zu enthalten; das Mittel der Analysen (mit Ausnahme der von Bence Jones, wegen zu niedrigen Stickstoffgehaltes und Noad's) entspricht der Zusammensetzung:

$$
\begin{aligned}
C &= 52{,}2\\
H &= 7{,}2\\
N &= 15{,}2\\
S + O &= 25{,}4\\
\hline
&\ 100{,}0
\end{aligned}
$$

(Noad fand $C = 53{,}9$; $H = 7{,}8$; $N = 12{,}8$; $S = 1{,}7$).

Nach Lehmann (Lehrbuch der phys. Chem.) ist das Vitellin ein Gemenge von Casein und Albumin.

Globulin (Berzelius, Lehrbuch, 3. Ausg. Bd. 9. Lehmann, Physiolog. Chem. 1, 375). — Es findet sich in der Krystalllinse und man kennt es, wie das Albumin, in zwei Modificationen, der löslichen und unlöslichen. — Eine Globulinlösung gewinnt man durch Zerreiben der Krystalllinse mit Wasser, Verdunsten des Filtrats bei 50°, Waschen des Rückstandes mit verdünntem Weingeist und Wiederlösen in Wasser. — Von dem Albumin, dem es in den meisten Eigenschaften vollkommen gleicht, unterscheidet es sich dadurch, dass seine schwach alkalisch reagirende Lösung sich erst bei 73° trübt, bei 83° milchig wird, bei 93° ein milchiges, schwer zu filtrirendes Coagulum abscheidet und das Filtrat dann eine saure Reaction zeigt; ferner dadurch, dass seine Lösung mit wenig verdünnter Essigsäure versetzt opalisirend wird, bei 50° ein Coagulum abscheidet, auf Zusatz von mehr Essigsäure erst bei 98° und auf Zusatz von viel Essigsäure gar nicht mehr in der Hitze coagulirt; weder Ammoniak noch Essigsäure fällen seine Lösung, es entsteht aber sogleich ein Niederschlag, wenn die mit Essigsäure vermischte Lösung mit Ammoniak, oder die mit Ammoniak versetzte mit Essigsäure neutralisirt wird. Kohlensäure fällt es vollständig in weissen Flocken aus seiner Lösung, beim Durchleiten von Sauerstoff löst sich der Niederschlag wieder. Das coagulirte Globulin ist auch dem coagulirten Albumin sehr ähnlich. Die Zusammensetzung ist nach Mulder (Ann. 33, 361) und Rüling (Ann. 58, 313):

$$
\begin{aligned}
C &= 54{,}4\\
H &= 7{,}0\\
N &= 16{,}2\\
S &= 1{,}2\\
O &= 21{,}2\\
\hline
&\ 100{,}0
\end{aligned}
$$

(Ueber Globulin aus den Blutkörperchen vergl. Hämatokrystallin.)

Paralbumin. — Mit diesem Namen bezeichnet Scherer (Journ. f. prakt. Chem. 54, 402) eine im Hydrops ovarii häufig vorkommende Substanz, die sich vom eigentlichen Albumin in einigen Eigenschaften unterscheidet. Die ursprüngliche Flüssigkeit ist alkalisch, fadenziehend und stark schäumend; beim Kochen nach Zusatz von Wasser entsteht eine schwache Trübung und auf vorsichtigen Zusatz von Essigsäure zur siedenden Flüssigkeit bilden sich geronnene Flocken, die Flüssigkeit wird aber nicht klar und filtrirbar. Alkohol bringt einen reichlichen Niederschlag hervor, der sich in Wasser von 35° nach einigen Stunden vollständig wieder löst.

§. 630. Hämatokrystallin. — In den Blutkörperchen findet sich eine krystallisirbare Proteinsubstanz, die von Funke (Journ. f. prakt. Chem. 56, 193 und 384), Kunde (Henle und Pfeuffer's Zeitschrift 2, 271) und Lehmann (Journ. f. prakt. Chem. 56, 65) beobachtet und namentlich von letzterem (Journ. f. prakt. Chem. 58, 95; 59, 413) genauer untersucht wurde. — Die Krystallisation des Hämatokrystallins tritt dann immer ein, wenn der Inhalt der Blutkörperchen — den man durch Vermischen des Blutes mit Wasser gewinnt — zuerst mit Kohlensäure, dann mit Sauerstoff in Berührung gebracht wird. Zur Erzeugung auf dem Glasplättchen unter dem Mikroskop lässt man den mit Wasser vermischten Blutstropfen einige Zeit mit der Luft in Berührung und haucht ihn dann an, um Kohlensäure zuzuführen.

Um grössere Mengen des Hämatokrystallins hervorzubringen, lässt man das Blut gerinnen, presst den zerschnittenen Blutkuchen auf einem Leinwandfilter aus, wäscht mit so viel Wasser, dass es etwa das Anderthalbfache der ausgepressten Cruorflüssigkeit beträgt, leitet durch das Filtrat eine halbe Stunde Sauerstoff und dann Kohlensäure, worauf die Ausscheidung der Krystalle beginnt; das Licht wirkt besonders günstig auf die Bildung des Hämatokrystallins, während man z. B. aus dem Meerschweinchenblut bei bedecktem Himmel durchschnittlich 4 Proc. Hämatokrystallin erhält, liefert es bei hellem Himmel im zerstreuten Licht circa 5,5 Proc. und im directen Sonnenlicht 7 bis 8 Proc. — Statt anfangs Sauerstoff, kann auch Wasserstoff oder Stickoxydul durch die Flüssigkeit geleitet werden, die Ausbeute an Hämatokrystallin fällt dann aber bei nachherigem Durchleiten der Kohlensäure geringer aus. — Nur das tetraedrische Hämatokrystallin scheidet sich aus der wässrigen Lösung ab, das in anderen Formen krystallisirende erst nach Vermischen derselben mit wenig Weingeist oder Aether. — Das abgeschiedene Hämatokrystallin enthält noch viel morphotische Bestandtheile des Blutes beigemengt, die nur theilweise, nicht vollständig durch Schlämmen mit Wasser oder verdünntem Spiritus zu entfernen sind. Durch Umkrystallisiren grössere Mengen des Hämatokrystallins zu reinigen gelingt ebenfalls nicht; zwar scheiden einige Tropfen der Lösung auf einem flachen Schälchen der freiwilligen Verdunstung überlassen wieder Krystalle und sogar noch grössere, als die direct gewonnenen ab, grössere Mengen der Lösung zersetzen sich jedoch jedesmal, die Verdunstung mag bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft oder im Vacuum geschehen; es entwickelt sich dabei Kohlensäure, aber auch bei Behandlung der durch Verdunstung concentrirten Lösung mit Kohlensäure erscheinen die Krystalle nicht wieder und ebenso wenig, wenn derselben Weingeist oder Aether zugesetzt wird.

Das Hämatokrystallin aus dem Blute verschiedener Thiere dargestellt besitzt verschiedene Krystallform und verschiedene Löslichkeit, woraus folgt, dass unter diesem Namen noch mehrere Verbindungen zusammengefasst werden.

1. Das tetraedrische ist aus dem Blute des Meerschweinchens, der Ratte und der Maus erhalten; es ist bald dunkler, bald heller roth, selten fast farblos, färbt sich beim Aufbewahren unter Wasser in der Regel violett, löst sich in 600 Th. Wasser mit Pfirsichblüthfarbe, nicht in Weingeist und Aether und tritt an diese etwa 2 Proc. ab. Nach der Behandlung mit Alkohol ist es in Wasser unlöslich geworden, ebenso beim Erhitzen auf 100°, in verdünnter Essigsäure quillt es dann auf und nimmt beim Auswaschen oder der Neutralisation mit einem Alkali wieder sein früheres Volum an. Im feuchten Zustande oder unter Wasser oder in Lösung zersetzt es sich und besonders rasch, wenn noch morphotische Bestandtheile beigemengt sind; die reinen Krystalle halten sich dagegen oft acht Tage lang unter Wasser und bei Luftabschluss noch länger; bei der Zersetzung färbt es sich dunkler und die Krystalle verwandeln sich allmälig in eine gallertartige, klebrige Masse. — Die wässrige Lösung wird bei 62° opalisirend, gerinnt bei 63°,5, wird von Aether nicht verändert, auf Zusatz von absolutem Alkohol opalisirend, von Salzsäure, Schwefelsäure und Essigsäure nicht gefällt, die Farbe geht aber in Braungelb über, giebt mit Salpetersäure einen weissen Niederschlag, verändert die Farbe auf Zusatz von Alkalien in Gelb, ohne dass ein Niederschlag entsteht, und wird durch Chlorgas unter Abscheidung weisser Flocken entfärbt. Von den Metallsalzen bewirkt basisch essigsaures Blei eine Opalescenz, auf Zusatz von Ammoniak einen Niederschlag, salpetersaures Silber kaum eine Opalescenz, Sublimat im Ueberschuss zugesetzt eine weisse Fällung, Kupfervitriol nach einiger Zeit einen grünlichen Niederschlag, salpetersaures Quecksilber(oxydul) und chromsaures Kalium starke weisse Niederschläge. — Die Krystalle werden von concentrirter Salpetersäure in der Kälte fast schwarz gefärbt und lösen sich beim Erwärmen mit gelber Farbe; lösen sich in Essigsäure ziemlich leicht mit gelber Farbe und Ferrocyankalium bringt in der Lösung einen Niederschlag hervor; werden von concentrirter Kalilauge nicht, von Ammoniak mit Pfirsichblüthfarbe gelöst, durch Essigsäure wieder aus der Lösung gefällt. Sie fangen bei 160° bis 170° an sich zu zersetzen, entwickeln in geringem Grade den Geruch nach verbrennendem Horn, blähen sich stark auf und verbrennen mit stark leuchtender Flamme, als ob Fett verbrannt würde. Das tetraedrische Hämatokrystallin enthält bis gegen 20 Proc. Krystallwasser, welches sich aber nicht genau bestimmen lässt, weil es an der Luft leicht verwittert. Beim Verbrennen hinterlässt es variirende Mengen Asche — bis zu 1 Proc. —, welche von den beigemengten veränderlichen Mengen Blutfarbstoff herrührt und neben Phosphaten zuweilen 45 Proc. Eisenoxyd enthält.

2. Das hexagonale bildet grosse, sechsseitige Tafeln und findet sich im Blute der Eichhörnchen.

3. Das rhomboedrische ist aus dem Hamsterblute dargestellt.

4. Das prismatische findet sich im Blute der Pferde, Hunde, Igel, Fische und kommt überhaupt am häufigsten vor; wahrscheinlich hat man hier zwei nicht krystallographisch auf einander zurückführ-

bare Formen zusammengeworfen. — Mit dem prismatischen Hämatokrystallin aus Hundeblut sind noch mehrere Versuche angestellt: die Zusammensetzung (des noch mit 9 bis 16 Proc. in Wasser unlöslichen morphotischen Bestandtheilen gemengten Hämatokrystallins) ist nach Abzug der Asche im Mittel:

$$
\begin{aligned}
C &= 55{,}3 \\
H &= 7{,}1 \\
N &= 17{,}3 \\
S + O &= 20{,}3 \\
\hline
& \quad 100{,}0
\end{aligned}
$$

Nach dem Coaguliren und Waschen mit Wasser, Alkohol und Aether enthält es etwa 0,23 Proc. Schwefel (das Hämatokrystallin aus Meerschweinchenblut 0,45 Proc. Schwefel) und hinterlässt 0,85 Proc. Asche, welche 91 bis 95,5 Proc. Eisenoxyd enthält. Die Asche aus den Krystallen besteht aus 63,8 Eisenoxyd, 19,8 Phosphorsäure, 5,9 Kalk, 0,9 Magnesia, 5,2 Chlorkalium und 3,4 Gyps. Die Menge der mit Aether, Alkohol und darauf mit Wasser dargestellten Extracte, welche schon Zersetzungsproducte des Hämatokrystallins enthalten, beträgt:

	für Hundeblut:	für Meerschweinchenblut:
Extract durch Aether und absoluten Alkohol	1,2	0,7
„ „ Weingeist von 73 Proc.	0,6	1,2
„ „ Wasser	0,3	0,5
Ungelöstes	97,5	97,0

Das prismatische Hämatokrystallin löst sich in etwa 190 Th. (94 Th.?) Wasser, die Löslichkeit lässt sich jedoch schwierig bestimmen, weil es theils schon beim Liegen an der Luft, theils bei längerer Berührung mit Wasser eine Veränderung erleidet. Die Farbe der Lösung ist granatroth und sie fängt bei 64° bis 65° an zu gerinnen. Kohlensäure macht die Lösung durch Abscheidung mikroskopischer Flocken trüber, beim Durchleiten von Sauerstoff wird sie wieder klar; Stickoxydul und Kohlenoxyd färben sie dunkler und trüben sie, Sauerstoff macht sie nicht wieder klar. Beim Kochen der Lösung scheiden sich etwa 98 Proc. der angewandten Krystalle im coagulirten Zustande ab, die vom Coagulum filtrirte Flüssigkeit reagirt sauer, enthält saure phosphorsaure Alkalisalze und eine eigenthümliche organische Säure. Schwefelsäure und Salzsäure, welche die Lösung des tetraedrischen Hämatokrystallins nicht fällen, bringen in der (nicht verdünnten) des prismatischen einen Niederschlag hervor.

Gleich dem Albumin wird die mit Essigsäure angesäuerte Hämatokrystallinlösung durch ein neutrales Alkalisalz, oder auch eine mit einem Alkalisalz vermischte Lösung durch Essigsäure gefällt; durch Lösen des Niederschlages in Wasser, Fällen mit Kochsalz, Salmiak u. s. w. und mehrmalige Wiederholung dieser Operation erhält man den Niederschlag vollkommen frei von Säure: Er ist dann amorph, zimmtfarben, quillt in Wasser auf und löst sich leicht darin, nach dem Trocknen oder Liegen an der Luft jedoch nur schwierig; die Lösung trübt sich nicht beim Kochen oder auf Zusatz von Alkohol, giebt mit

Salpetersäure und Schwefelsäure, aber nicht mit Salzsäure Niederschläge, wird gefällt von Ferrocyankalium, basisch essigsaurem Blei, salpetersaurem Silber, salpetersaurem Quecksilber(oxydul) und Sublimat, nicht gefällt von Bittersalz, Alaun, Kupfervitriol, Eisenchlorid, Zinnchlorür und essigsaurem Blei. Diese Reactionen zeigen die Verschiedenheit der Substanz vom Hämatokrystallin und geringe Einwirkungen metamorphosiren sie noch weiter: Wird nämlich die schwach saure Lösung desselben mit einem Alkali neutralisirt, so entsteht ein leicht filtrirbarer Niederschlag, der sich in Wasser leicht löst, beim Kochen der Lösung in bräunlichen Flocken wieder abscheidet und sich noch durch andere Reactionen von der ersten Substanz unterscheidet.

Obgleich das Hämatokrystallin noch nicht farblos erhalten ist, so kann man doch wohl annehmen, dass die vom Blutfarbstoff vollkommen befreiten Krystalle nicht gefärbt sein werden. Es ist wohl keinem Zweifel unterworfen, dass die früher Globulin genannte Proteinsubstanz der Blutkörperchen dieses Hämatokrystallin ist. Dieselbe Substanz glaubte man in der Krystalllinse des Auges zu finden, welche aber nach Lehmann's Untersuchungen in ihrem Verhalten wesentlich von dem Hämatokrystallin abweicht und auch nicht wie dieses krystallisirt gewonnen werden kann.

§. 631. Casein. — Es ist mit Sicherheit nur in der Milch nachgewiesen, in anderen Flüssigkeiten, in welchen es ebenfalls vorkommen sollte, ist wahrscheinlich nur Kalium- oder Natriumalbuminat enthalten, welches sich dem Casein so ähnlich verhält, dass eine sichere Unterscheidung beider bis jetzt unmöglich ist. — Abgerahmte Milch wird mit verdünnter Schwefelsäure (oder Salzsäure oder Essigsäure) coagulirt, der abgepresste Niederschlag in Sodalösung gelöst, die beim Stehen der Lösung sich an der Oberfläche abscheidende Fettschicht abgehoben, die Flüssigkeit wieder mit Säuren gefällt und der Niederschlag nochmals auf gleiche Weise behandelt; zuletzt wird durch Waschen mit Alkohol und Aether der Rest des Fettes und durch Waschen mit Wasser alle Säure entfernt (Rochleder, Ann. 45, 253). — Die Lösung des Caseins in Sodalösung wird mit Salzsäure gefällt, der Niederschlag mit Wasser, dem 2 bis 3 Proc. Salzsäure zugesetzt sind, ausgewaschen, dann mit reinem Wasser angerührt, in welchem es sich besonders bei 40° auflöst, und aus dieser Lösung — welche eine Verbindung des Caseins mit Salzsäure enthalten soll — durch vorsichtige Neutralisation mit einem Alkali wieder abgeschieden (Bopp, Ann. 69, 16).

Das so dargestellte Casein löst sich nur wenig in kaltem, etwas mehr in heissem Wasser, nicht in Alkohol, röthet Lackmus, bildet mit kohlensaurem oder phosphorsaurem Natrium nicht alkalisch reagirende Lösungen und ebenso mit Salpeter, Salmiak und anderen Alkalisalzen; die Lösungen gerinnen nicht beim Kochen, sondern bilden beim Abdampfen wie die Milch an der Oberfläche eine Haut. Verdünnte Mineralsäuren und Essigsäure lösen es, concentrirte fällen es aus der Lösung und beim Abdampfen erscheint an der Oberfläche der Lösung in verdünnten Säuren ebenfalls eine Haut. Aus der Lösung des Caseins in Alkalien oder Säuren wird es durch Neutralisiren wieder abgeschieden. Der durch concentrirte Salzsäure in einer Caseinlösung erzeugte Niederschlag enthält Salzsäure, er quillt in reinem Wasser

oder Alkohol erst auf und löst sich dann und wird aus der alkoholischen Lösung durch Aether abgeschieden. Die mit etwas Kali vermischte Lösung des Caseins in Salpeterlösung giebt beim Neutralisiren mit einer Säure einen beim Umschütteln wieder verschwindenden Niederschlag, beim Kochen scheidet sich ein dichtes Coagulum ab.

Ozonisirte Luft wirkt auf Caseinlösung energisch ein, nach einiger Zeit bringt Essigsäure in derselben keine Fällung mehr hervor, Salpetersäure erzeugt jedoch einen Niederschlag und beim Kochen gerinnt sie wie eine Albuminlösung; bei längerer Einwirkung des Ozons wird aber auch diese wie Albumin sich verhaltende Substanz zerstört und beim Verdunsten bleibt ein dem aus Albuminlösung erhaltenen vollkommen ähnlicher Rückstand (Gorup-Besanez, Ann. 110, 100).

Die Milch giebt auf Zusatz einer Säure — Mineralsäure, Essigsäure, Milchsäure — einen Niederschlag von Casein, das noch Basen enthält. Es ist nach dem Trocknen eine bernsteingelbe, auf Lackmus nicht reagirende Masse, löst sich in Wasser zu einer schleimigen Flüssigkeit, die beim Abdampfen an der Oberfläche eine Haut bildet, löst sich auch in kaltem Alkohol in geringer Menge, mehr in kochendem und setzt sich beim Erkalten der heissen Lösung zum Theil wieder ab; wird die concentrirte wässrige Lösung mit starkem Alkohol vermischt, so entsteht ein in Wasser fast nicht löslicher Niederschlag. Säuren bringen in der wässrigen Caseinlösung einen Niederschlag hervor, der, wenn die Fällung mit einer Mineralsäure geschah, eine Verbindung derselben mit Casein ist und sich in Alkohol löst. Essigsäure im Ueberschuss zugefügt, löst den zuerst entstandenen Niederschlag wieder auf und Ferrocyankalium fällt die essigsaure Lösung. — Alkalien lösen das Casein und eine trübe Lösung desselben klärt sich auf Zusatz eines Alkalis; alkalische Erden lösen sich in einer Caseinlösung und bilden im Ueberschuss zugesetzt unlösliche Verbindungen; nach dem Vermischen mit Chlorcalcium, Bittersalz, Gyps u. s. w. entsteht in einer Caseinlösung beim Erhitzen ein Niederschlag. Die Salze der schweren Metalle fällen die Caseinlösung.

Das Casein wird nicht wie das Albumin beim Erhitzen seiner Lösung in eine unlösliche Modification verwandelt. Die Haut, welche sich beim Abdampfen der Lösung oder der Milch an der Oberfläche bildet, entsteht nur bei Sauerstoffzutritt, nicht in einer Kohlensäureatmosphäre (Scherer, Ann. 40, 36). Nach Hoppe (Jahresber. 1859, 628) auch in einer Kohlensäureatmosphäre.

Beim längeren Stehen der Milch in hermetisch verschlossenen Gefässen scheidet sich das Casein als Coagulum aus, verschwindet allmälig wieder und die jetzt von Milchsäure saure Milch bildet beim Abdampfen keine Haut an der Oberfläche, scheidet aber nach der Neutralisation mit einem Alkali beim Erhitzen eine dem coagulirten Albumin gleichende Substanz ab; vielleicht hat Umwandlung des Caseins in Albumin stattgefunden (Sullivan, Jahresber. 1859, 554).

Das Casein coagulirt, wenn seine Lösung mit einem Stückchen der ausgewaschenen Schleimhaut des Kälberlabmagens bei 50° bis 60°

digerirt wird. Die Fällung geschieht in kurzer Zeit in Milch, in etwas längerer Zeit in alkalisch gemachter Milch, ohne dass die alkalische Reaction derselben verschwindet; die Coagulation kann also nicht dadurch bewirkt werden, wie einige Chemiker annehmen, dass von dem Lab zuerst der Milchzucker in Milchsäure verwandelt wird und diese dann das eigentliche Fällungsmittel ist. — Das durch Kälberlab gefällte Casein scheidet aus seiner Lösung in kohlensaurem Natrium an der Oberfläche Fett ab und kann durch Fällen der unterstehenden Flüssigkeit mit einer Säure, so dass aber das Alkali nicht vollständig neutralisirt wird, und Ausziehen des Niederschlages mit Alkohol und Aether von demselben vollständig befreit werden, enthält aber noch feuerbeständige Stoffe. Es ist unlöslich in Alkohol, schwillt im Wasser auf ohne sich zu lösen, geht mit den Säuren und Alkalien Verbindungen ein, ohne die Reaction der letzteren vollständig aufzuheben, und löst sich leicht in den Alkalien, wird beim Erhitzen weich, schmilzt dann und verkohlt endlich.

Das Casein ist mit ziemlich übereinstimmenden Resultaten von mehreren Chemikern analysirt: Mulder (Journ. f. prakt. Chem. 17, 53), Scherer (Ann. 40, 40), Dumas und Cahours (Journ. f. prakt. Chem. 28, 421), Rochleder (Ann. 45, 260), Rüling (Ann. 58, 307), Völcker (Journ. f. prakt. Chem. 71, 118). Der Schwefelgehalt beträgt etwa 1 Proc., die übrigen Elemente kommen darin in folgendem Procentgehalt vor:

C =	53,5	—	54,0
H =	7,1	—	7,2
N =	15,7	—	15,8
O + S =	23,6	—	23,0
	100,0	—	100,0

Die beim Abdampfen der Milch sich bildende Haut soll reicher an Kohlenstoff und ärmer an Sauerstoff sein (Scherer).

Zur Nachweisung des Caseins in Flüssigkeiten digerirt man sie nach Zusatz von wenig Soda bei 50^0 bis 55^0 mit einer Flüssigkeit, die durch 48stündige Maceration der ausgewaschenen Haut des Kälberlabmagens mit Wasser erhalten ist. — Oder man kocht die Flüssigkeit in einem hohen Gefässe in einem Kohlensäurestrome mit Salmiak, wodurch etwa vorhandenes Albumin gefällt wird, vermischt die filtrirte Flüssigkeit nach dem Erkalten mit Chlorcalcium oder schwefelsaurem Magnesium und kocht sie nach nochmaliger Filtration; ein jetzt entstehender Niederschlag zeigt das Casein an.

§. 632. Blutfibrin. — In dem Blute, so lange es sich noch in den Adern befindet, ist diese Substanz in Lösung, coagulirt aber und bewirkt dadurch das Gerinnen des Blutes, sobald es aus dem Organismus entfernt wird. Aus diesem Grunde lässt es sich auch nicht in der löslichen Form, in welcher es im Blute vorkommt, untersuchen und auch im coagulirten Zustande schwierig rein erhalten, weil es beim Gerinnen die Blutkörperchen einschliesst. Nach Müller (Pogg. Ann. 25, 540) gelingt es in einem grosse Blutkörperchen enthaltenden Blute, z. B. dem Froschblute, durch Zusatz eines gleichen Volums verdünnter Zuckerlösung (1 Th. Zucker auf 200 Th. Wasser) diese so rasch abzuscheiden, dass beim Filtriren eine klare, wasserhelle Flüssig-

keit durchgeht, die erst nach einigen Minuten das Fibrin abscheidet. Einige Salze verhindern das Gerinnen des Blutes vollständig, wenn man es auf die gepulverten Salze fliessen lässt und damit umrührt, dahin gehören die kohlensauren Alkalien, Chloralkalien, Salpeter, Jodkalium, Kupfervitriol, Bleizucker, Brechweinstein und andere; die schwefelsauren und neutralen weinsauren Alkalien und Borax verhindern die Gerinnung nur, wenn sie in sehr concentrirter Lösung angewandt werden. — Man kann diese Eigenschaften zur Darstellung des coagulirten Fibrins benutzen: Das Blut lässt man aus der Ader auf etwa ein Zwölftel seines Gewichts gepulvertes und befeuchtetes Glaubersalz fliessen, rührt um, bringt auf ein mit Glaubersalzlösung befeuchtetes Filter und filtrirt die abgelaufene Flüssigkeit nach Zusatz des gleichen Volums Wasser noch einmal, wenn sie noch Blutkügelchen enthalten sollte; es wird darauf so viel Wasser zugesetzt, bis das Fibrin coagulirt, welches noch mit Wasser, Weingeist und Aether gewaschen wird. — Aus dem Blutkuchen erhält man es mit den Hüllen der Blutkörperchen gemengt, wenn er zerschnitten, anhaltend mit kaltem Wasser und nach dem Trocknen mit Aether ausgezogen wird. — Etwas reiner, aber auch nicht ganz frei von den Hüllen der Blutkörperchen wird das Fibrin beim Quirlen des frisch gelassenen Blutes; es legt sich dann fest an den Quirl an, kann herausgenommen und mit Wasser, Weingeist und Aether gewaschen werden.

Das geronnene noch feuchte Fibrin ist eine weisse, aus elastischen, verfilzten Fäden bestehende Masse, wird beim Trocknen gelblich, spröde und beim Zerreiben stark elektrisch; löst sich nicht in Wasser, Weingeist und Aether, zieht aber aus der Luft Wasser an und quillt wieder auf. Das noch feuchte Fibrin entwickelt aus dem Wasserstoffsuperoxyd sogleich Sauerstoff, büsst jedoch diese Eigenschaft beim Kochen und Behandeln mit Weingeist ein. In einer Sauerstoffatmosphäre nimmt das feuchte Fibrin das Gas auf und giebt Kohlensäure ab; nach einige Minuten dauerndem Kochen hat es die Eigenschaft Kohlensäure zu bilden verloren (Scherer, Ann. 40, 13). Ozonisirte Luft verliert beim Schütteln mit Fibrin und Wasser nicht den Geruch und die übrigen Reactionen auf Ozon (Gorup-Besanez, Ann. 110, 101). — Wird das Blutfibrin mit Wasser übergossen in einem verschlossenen Gefässe an einem warmen Orte stehen gelassen, so tritt Fäulniss ein und unter Entwickelung von Wasserstoff und eines unangenehmen Geruchs bildet sich eine Lösung, die beim Erhitzen gerinnt und ein dem Albumin in Eigenschaften und Zusammensetzung gleichendes Product abscheidet (Liebig, Ann. 73, 127).

Beim Erhitzen mit Wasser im verschlossenen Gefäss über 100° entsteht eine Lösung, die mit Weingeist keinen, mit Säuren dagegen einen Niederschlag giebt und beim Verdunsten eine dem Gummi gleichende Masse hinterlässt (Vogel, Ann. 30, 31. Wöhler, Ann. 41, 238). Bei anhaltendem Kochen mit Wasser bei Luftzutritt löst sich ein Theil auf (Mulder, Ann. 47, 309). Das Blutfibrin quillt in Wasser, welches ein Tausendstel Salzsäure enthält, bedeutend auf ohne sich zu lösen (Liebig).

In der Wärme lösen Salpetersäure, Salzsäure und concentrirte Schwefelsäure das Fibrin, in Essigsäure quillt es nur auf und löst sich dann auch nicht auf Zusatz von Wasser. — Kalilauge löst das Fibrin leicht, Ammoniak schwieriger und auch mit Kalk und Baryt bildet es

in Wasser lösliche Verbindungen; die mit Essigsäure gerade bis zur Entstehung eines Niederschlages vermischte kalische Lösung giebt mit vielen Metallsalzen Niederschläge.

In den Lösungen der salpetersauren, schwefelsauren, phosphorsauren, kohlensauren und essigsauren Salze der Alkalien, sowie in den Lösungen ihrer Chlor-, Brom- und Jodverbindungen löst sich das Blutfibrin häufig bei längerer Digestion auf; die Beobachtungen der verschiedenen Chemiker (Denis, Scherer, Lehmann) hierüber machen es wahrscheinlich, dass das Blutfibrin nicht immer dieselben Eigenschaften besitzt; so gelang es z. B. Lehmann, das Fibrin aus dem Blut der Menschen und Schweine in Salpeterlösung aufzulösen, dagegen nicht bei dem Fibrin des Rindsblutes. Die Lösung des Fibrins in Salpeterlösung verhält sich wie eine Albuminlösung, sie gerinnt beim Erhitzen und giebt mit Weingeist, Sublimat, Bleizucker u. s. w. Niederschläge.

Chlor fällt aus der ammoniakalischen Lösung des Fibrins weisse, chlorhaltige Flocken, die bei sehr langem Durchleiten von Chlor in sogenanntes Proteinchlorid übergehen.

Die Elementarzusammensetzung des Blutfibrins ist von mehreren Chemikern (Mulder, Ann. 28, 73; Vogel, Ann. 30, 30; Scherer l. c.; Schlossberger, Ann. 58, 95; Rüling, Ann. 58, 311; Dumas und Cahours, Journ. f. prakt. Chem. 28, 405) ermittelt, doch können die Analysen nur annähernd richtige Zahlen gegeben haben, weil das Fibrin fast immer mit Hüllen der Blutkörperchen gemengt ist: Es enthält wenig Schwefel (1,2 bis 1,3 Proc.) und Phosphor (0,3 Proc.), der Stickstoffgehalt ist von den Meisten zu 15,5 bis 15,7 Proc., von Cahours und Dumas zu 16,5 bis 16,8 Proc. gefunden; die von diesen Chemikern gefundene procentische Zusammensetzung ist für Fibrin aus dem Blut verschiedener Thiere fast immer dieselbe, nämlich im Mitttel:

$$\begin{array}{rcr} C & = & 52,7 \\ H & = & 6,9 \\ N & = & 16,6 \\ O + S & = & 23,8 \\ \hline & & 100,0 \end{array}$$

während andere den Kohlenstoffgehalt zuweilen höher (bis zu 53,8 Proc.) erhielten.

§. 633. Fleischfibrin, Syntonin. — Es ist verschieden vom Blutfibrin, wie Liebig (Ann. 73, 125) zuerst zeigte, und scheint auch nicht bei allen Thieren dieselben Eigenschaften zu besitzen. — Die Fleischfaser löst sich in Wasser, welchem ein Tausendstel Salzsäure zugesetzt ist, sogleich und fast vollständig auf, wenn sie vom Ochsen oder Huhn, nur unvollständig, wenn sie vom Hammel oder Kalbe stammt. Die filtrirte Lösung gerinnt bei der Neutralisation zu einem dicken, gallertartigen Brei, der sich in überschüssigen Alkalien leicht löst; Kochsalz und andere Salze bewirken ein Gerinnsel, das sich in vielem Wasser löst. Der durch Alkalien in der salzsauren Lösung hervorgebrachte Niederschlag löst sich in Kalkwasser und die Lösung gerinnt beim Sieden, wie eine Eiweisslösung; ist der Niederschlag

aber vorher mit Wasser gekocht, so ist er unlöslich in Kalkwasser geworden. — Die Zusammensetzung dieses Fleischfibrins ist $\mathrm{C} = 54{,}0$; $\mathrm{H} = 7{,}2$; $\mathrm{N} = 16{,}0$; $\mathrm{S} = 1{,}1$; Asche $= 1{,}4$; $\Theta = 20{,}3$.

v. Baumhauer (Journ. f. prakt. Chem. 44, 506) stellte das Fleischfibrin aus Fischfleisch dar, das er mit Wasser durchknetete, dann durch ein Sieb rieb, auf welchem viele Häute zurückblieben, mit Wasser auf 80° bis 90° erhitzte und das zusammenschrumpfende Fibrin mit kochendem Wasser auswusch; es wurde darauf mit concentrirter Essigsäure behandelt, in welcher es zu einer Gallerte aufschwoll und auf Zusatz von kaltem Wasser dann wieder zusammenschrumpfte. — Dieses Fibrin löst sich in warmer Essigsäure, wird daraus durch Mineralsäuren, Ferrocyankalium, Ammoniak und Kalilauge gefällt, — letztere im Ueberschuss zugesetzt löst den Niederschlag wieder auf —, wird nicht gefällt durch Weingeist; Chlor erzeugt in der essigsauren Lösung einen in Ammoniak löslichen Niederschlag. — Das mit Essigsäure und Wasser, darauf mit Alkohol und Aether behandelte Fibrin des Fischfleisches besass nach dem Trocknen bei 120° im Mittel die Zusammensetzung $\mathrm{C} = 53{,}4$; $\mathrm{H} = 7{,}1$; $\mathrm{N} = 15{,}3$; $\mathrm{S} = 0{,}8$ bis $1{,}2$; Asche $= 0{,}4$ bis $1{,}0$.

§. 634. Hornsubstanz. — Sie findet sich sehr verbreitet im Organismus: das Horn der Wiederkäuer, die Haare, Nägel, Hufe, Klauen, das Fischbein, die Federn und das Epithelium — die Bedeckung der inneren Höhlungen des thierischen Körpers und die Oberhaut — bestehen daraus. — Die Hornsubstanz wird ziemlich rein erhalten durch Ausziehen des fein vertheilten Horns, der Nägel, der Haare u. s. w. mit Wasser, Weingeist und Aether. — Sie wird bei anhaltender Behandlung mit kaltem oder warmem Wasser aufgeweicht; beim Erhitzen mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren über 100° in grösserer Menge gelöst; Kali- und Natronlauge lösen sie leicht, entwickeln beim Erhitzen Ammoniak und Säuren bringen in der Lösung unter Entbindung von Schwefelwasserstoff einen weissen Niederschlag hervor. In concentrirter Essigsäure quillt sie nur auf ohne sich zu lösen; in kalter concentrirter Schwefelsäure quillt sie ebenfalls auf, löst sich aber beim Erwärmen; beim Kochen mit Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure entsteht eine Lösung, die von Ferrocyankalium nicht gefällt wird; Salpetersäure färbt zuerst die Hornsubstanz gelb und löst sie bei anhaltendem Kochen mit gleicher Farbe, unter Bildung von Xanthoproteinsäure und zuletzt von Oxalsäure.

Chlor zu in warmem Wasser vertheilter Hornsubstanz geleitet verändert die Form derselben nicht, verwandelt sie aber in eine nach dem Trocknen rauh anzufühlende Substanz, die sich in Ammoniak vollständig unter Stickgasentwickelung löst (sogenanntes Proteinchlorid). Beim Erhitzen schmilzt die Hornsubstanz und brennt mit leuchtender Flamme unter Verbreitung eines eigenthümlichen Geruchs. — Sie liefert beim Schmelzen mit Kalihydrat oder Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Tyrosin (5 Proc.) und Leucin.

Von der Hornsubstanz in der verschiedenartigsten Form sind zahlreiche Analysen ausgeführt von Scherer (Ann. 40, 55), van Laer (Ann. 45, 147), Hinterberger (Ann. 71, 70), Mulder (Chemische Unter-

suchungen, übersetzt von Voelcker, Heft 2), v. Gorup-Besanez (Ann. 61, 49) und v. Bibra (Ann. 96, 289). Sie zeichnet sich durch einen bedeutenden Schwefelgehalt aus: Haare enthalten in der Regel 3 bis 5 Proc., selten weniger, Ochsenhorn durchschnittlich 3 Proc., Nägel der Menschen etwa 2,5 Proc., die Klauen der Thiere häufig weniger, die abgeworfene Haut der Schlangen etwa 0,8 Proc. Ferner hinterlässt die Hornsubstanz beim Verbrennen noch 1 bis 2 Proc. Asche, welche häufig sehr reich an Kieselsäure ist, namentlich ist dieses bei den Federn der Fall (Henneberg, Ann. 61, 255. Gorup-Besanez, Ann. 66, 321), die bis zu 2,5 Proc. (65 Proc. der Asche) enthalten können. — Wegen des wechselnden Gehaltes der Hornsubstanz an Schwefel und Asche und weil sie sehr schwierig vollkommen zu reinigen ist, haben die Analysen Resultate gegeben, die ziemlich von einander abweichen. Die meisten Analysen entsprechen der procentischen Zusammensetzung:

$$
\begin{array}{rcr}
\text{C} & = & 50{,}5 \\
\text{H} & = & 6{,}8 \\
\text{N} & = & 16{,}8 \\
\text{O} + \text{S} & = & 25{,}9 \\
\hline
 & & 100{,}0
\end{array}
$$

Der Kohlenstoff steigt bei einigen auf 52 Proc., der Stickstoff bis auf 17,9 Proc.

§. 635. Fibroin. — Dieser Bestandtheil der Seide bleibt nach Mulder (Ann. 24, 260) zurück, wenn dieselbe durch mehrtägiges Kochen mit Wasser, Kochen mit concentrirter Essigsäure und Behandeln mit Wasser, Weingeist und Aether von Leim, Albumin und Fetten befreit ist; es findet sich auch in den Herbstfäden. Städeler (Ann. 111, 12) erhielt etwa 42 bis 60 Proc. Fibroin, als er Rohseide 18 Stunden mit kalter fünfprocentiger Kalilauge in Berührung liess und sie dann mit verdünnter Salzsäure (1 Th. rauchende Säure auf 20 Th. Wasser) behandelte. Unter dem Mikroskop zeigt dieses Fibroin noch die Form der Seide, hat aber die Zähigkeit verloren und lässt sich leicht pulvern. Es verbreitet beim Erhitzen den Geruch nach verbrennendem Horn, löst sich in kalter Kalilauge sehr wenig, beim Kochen leicht und die Lösung giebt auf Zusatz von Säure und selbst von Wasser einen fadenförmigen Niederschlag. Beim Kochen mit Essigsäure wird etwas gelöst. Concentrirte Schwefelsäure löst es schon in der Kälte; beim Kochen mit verdünnter Säure entstehen Tyrosin (5 Proc.) und Leucin; concentrirte Salzsäure und Salpetersäure lösen es ebenfalls.

Die Seide (und das Gespinnst anderer Raupen) quillt in einer Lösung des Kupferoxydhydrats (Schweizer, Centralbl. 1858, 49. Vergl. S. 592) und des Nickeloxydulhydrats (Schlossberger, Ann. 107, 21) in Ammoniak bedeutend auf und löst sich dann vollständig in dem ersten Reagens mit blauer, in dem letzten mit braungelber Farbe; die Lösung in Nickeloxydulammoniak wird nicht von den Alkalisalzen, Gummi- und Zuckerlösung gefällt, von Salmiak blauviolett gefärbt, von den Säuren gefällt (Cellulose bleibt in Nickeloxydulammoniak unverändert). Nach

dem Uebergiessen der Seide mit Natronlauge entsteht auf Zusatz eines Kupfersalzes eine klare Lösung, die, wenn letzteres im Ueberschuss, blau, wenn ersteres, violett, carmoisinroth oder blutroth ist (Vogel und Reischauer, Jahresber. 1860, 566). — Die Zusammensetzung des Fibroins ist: Ɛ = 48,5; H = 6,5; N = 17,3; Θ (+ Ѕ?) = 27,7.

§. 636. Spongin. — Der organische Bestandtheil der Badeschwämme, der zuerst von Posselt (Ann. 45, 192), dann von Croockewit (Ann. 48, 43; der es für identisch mit dem Fibroin hielt), Schlossberger (Ann. 108, 62) und Städeler (Ann. 111, 16) untersucht wurde.

Das Schwammgewebe besteht aus einem Maschennetz von runden, solid erscheinenden Fäden, die an den jüngeren Theilen von einer zartflockigen, gleichsam verfilzten Materie überzogen sind, welche wesentlich den festen Zusammenhang des Schwammes bewirkt; verdünnte Salzsäure lässt diesen Ueberzug unverändert, verdünnte Natronlauge löst ihn auf. — Zur Darstellung des Spongins wird der Badeschwamm zuerst mit verdünnter Salzsäure, dann 20 bis 30 Stunden mit Natronlauge behandelt; die Form des Schwammes wird nicht wesentlich verändert, unter dem Mikroskop erscheinen die Fäden meist glatt und rund und auf Zusatz eines Tropfens concentrirter Schwefelsäure tritt plötzlich in allen Fäden eine dicht gewundene Verdickungsschicht auf; ebenso verhalten sie sich beim Befeuchten mit Kupferoxydammoniak oder beim Kochen mit Wasser, bei welcher Operation sie in eine nach dem Trocknen braune, zerreibliche Substanz verwandelt werden. — Der nur mit Salzsäure behandelte Badeschwamm schrumpft bei zwanzig- bis dreissigstündigem Liegen in Kupferoxyd-Ammoniak bedeutend zusammen, wird leicht zerreiblich und unter dem Mikroskop zeigen sich die Fäden aussen stark angegriffen. Gegen Natronlauge und ein Kupfersalz findet dasselbe Verhalten wie beim Fibroin Statt. Das Spongin löst sich kaum in kalter, leicht in kochender Kalilauge, in erwärmter concentrirter Schwefelsäure mit bräunlicher Färbung, in Salpetersäure und Salzsäure beim Kochen ohne Farbe und liefert beim Kochen mit mässig verdünnter Schwefelsäure Leucin und Glycin, aber kein Tyrosin.

Die Zusammensetzung des Spongins (durch Behandeln des Schwammes mit Weingeist und Aether erhalten) ist nach Croockewit: Ɛ = 46,5; H = 6,3; Θ (+ Ѕ + P + J?) = 31,1.

§. 637. Schleim. — Das Absonderungsproduct der Schleimhäute wird so genannt, wahrscheinlich ist dieses aber nicht immer derselbe Körper.

Gallenblasenschleim. — Berzelius (Ann. 43, 6 und 59) nimmt an, dass derselbe (wie das Albumin) im coagulirten und nicht coagulirten Zustande existirt. — Wird der Inhalt der Gallenblase auf Leinwand gegossen, so bleibt ein Theil des Schleimes darauf zurück, ein anderer Theil fliesst in der Galle gelöst hindurch. Man lässt die Galle langsam aus der Gallenblase ausfliessen, bringt den letzten gelatinösen Theil in ein Glas, welches Alkohol von 50 Proc. enthält, schüttelt damit, bringt auf ein Filter, wäscht den Rückstand mit Aether und dann wieder mit schwachem Alkohol. — Der so

dargestellte Schleim ist im feuchten Zustande eine grauliche undurchsichtige Masse, unlöslich in Wasser, wird aber darin durchsichtig, löst sich in 200° warmem Wasser, ist nach dem Trocknen bei 100° dunkel olivengrün und besitzt die Zusammensetzung: $C = 51,9$; $H = 7,8$; $N = 14,4$; $O + S = 25,9$ (Kemp, Ann. 43, 115). — Der in der Galle gelöste Schleim wird durch Essigsäure oder Weingeist gelb oder weiss gefällt, löst sich in verdünnter Kalilauge und wird durch Säuren wieder gelatinös abgeschieden.

Von Scherer (Ann. 57, 196) wurde ein Schleim untersucht, der sich in einem Sacke zwischen Trachea und Oseophagus gebildet hatte. Er war dickflüssig, zähe, stark fadenziehend, schmutzig gelb und liess unter dem Mikroskope zahlreiche Epithelien erkennen. In Wasser war er langsam zu einer filtrirbaren Flüssigkeit löslich, die beim Erhitzen nicht coagulirte, im Gegentheil dünnflüssiger wurde. Alkohol fällte aus der Lösung ein fasriges Coagulum, das sich in Wasser leicht wieder löste; Essigsäure bewirkte einen flockigen Niederschlag, im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich; die übrigen Säuren erzeugten ähnliche Niederschläge, die aber im Ueberschuss der Säure leicht löslich waren; Sublimat brachte keinen, Bleizucker und Alaun einen schwachen, Bleiessig einen starken Niederschlag hervor. Die Zusammensetzung war: $C = 52,2$; $H = 6,9$; $N = 12,8$; $O = 28,1$ ($S = 0$).

Der Schleim kann (Städeler, Ann. 111, 14) durch Zerreiben der Speicheldrüse mit Glaspulver, Waschen mit kaltem Wasser und Ausziehen mit kaltem Wasser leicht in hinreichender Menge erhalten werden. Die Flüssigkeit ist fadenziehend, wird auf allmäligen Zusatz von Essigsäure erst zähe und scheidet nach vollständiger Neutralisation des Alkalis den Schleim in dicken Flocken ab. Er ist dem Blutfibrin sehr ähnlich, tritt gewöhnlich fadenförmig auf und ist elastisch. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure liefert der Schleim etwa so viel Tyrosin, als das Horn. Die Unterschiede in der Consistenz des von verschiedenen Orten des Organismus stammenden Schleims sollen möglicherweise von der Menge des damit verbundenen Alkalis herrühren.

§. 638. Leim und Chondrin. — Beide Substanzen finden sich nicht im Organismus fertig gebildet, aber viele Gewebe (sogenannte leimgebende Gewebe) liefern sie bei anhaltendem Kochen mit Wasser oder Säuren und zwar wird Leim erhalten aus: den Knochen nachdem sich die Kalksalze darin abgelagert haben, den Sehnen, dem Corium, Kalbsfüssen, Hirschhorn, Hausenblase, Fischschuppen und den permanenten Knorpeln, wenn sie krankhaft verknöchert sind; Chondrin aus: den Knochenknorpeln vor der Ossification und den permanenten Knorpeln (Kehlkopfknorpel, Rippenknorpel, Gelenkknorpel, Cornea). — Das Chondrin wurde von J. Müller (Ann. 21, 277) entdeckt, es bildet sich aus den Knorpeln erst bei sehr lange anhaltendem Kochen (24 bis 48 Stunden in der Regel), von welchen früher (Berzelius, Weber) angenommen wurde, dass sie beim Kochen mit Wasser sich nicht in Leim verwandelten. Leim und Chondrin besitzen im Aeusseren viele Aehnlichkeit, lösen sich beide in heissem Wasser, erstarren

beim Erkalten zu einer gallertartigen Masse und leimen; sie unterscheiden sich aber in der Zusammensetzung und in dem Verhalten gegen mehrere Reagentien. Die Gewebe, welche beim Kochen mit Wasser Leim oder Chondrin liefern, unterscheiden sich in der Zusammensetzung nicht von diesen Stoffen.

Leim, Glutin. — Knochen werden längere Zeit mit verdünnter Salzsäure digerirt, der rückständige Knorpel wird zur Entfernung der Salzsäure mit Wasser gewaschen und dann anhaltend mit Wasser gekocht. — Hausenblase wird bis zur vollständigen Lösung mit Wasser gekocht, die Lösung filtrirt, nach dem Erstarren mehrere Mal mit kaltem Wasser durchgeknetet, in einem leinenen Sacke in kaltem Wasser aufgehängt, um alle löslichen Substanzen zu entfernen, und endlich in 50° warmem Wasser gelöst und filtrirt. — Der Leim erscheint nach dem Trocknen in harten, durchsichtigen, spröden Stücken, die in Wasser untersinken, weder Geruch noch Geschmack und keine Reaction auf Pflanzenfarben besitzen; er quillt in kaltem Wasser auf, löst sich darin beim Erwärmen und die Lösung erstarrt beim Erkalten, auch bei starker Verdünnung, zu einer gelatinösen Masse; wird aber sehr lange mit Wasser gekocht, so findet beim Erkalten kein Gelatiniren Statt und beim Abdampfen bleibt ein extractartiger, theilweise in Alkohol löslicher Rückstand; in Alkohol, Aether und den flüchtigen Oelen ist er unlöslich. Beim Erhitzen wird der Leim weich, bläht sich auf unter Verbreitung eines Geruchs nach verbrennendem Horn und verbrennt mit Hinterlassung einer voluminösen Kohle. In der wässrigen Lösung entsteht auf Zusatz von Alkohol ein weisser, faseriger Niederschlag, der sich in warmem Wasser wieder löst, Alkalien fällen die Lösung nicht und von den Säuren erzeugt nur die Gerbsäure einen weissen, käsigen, nach dem Trocknen harten und pulverisirbaren Niederschlag. Von den Salzen der schweren Metalle bringen nur Sublimat, Platinchlorid und basisch schwefelsaures Eisen(oxyd) in der Leimlösung Niederschläge hervor, nicht gefällt wird sie von Ferrocyankalium, Alaun, Blei-, Silber- und Kupfersalzen; sie löst Aetzkalk und frisch gefällte Knochenerde. Beim Einleiten von Chlorgas in eine Leimlösung setzen sich an der Oberfläche weisse Flocken ab und am Boden scheidet sich eine durchscheinende Gallerte aus; die Flocken sind zäh, elastisch, riechen nach chloriger Säure und sollen eine Verbindung des Leims mit dieser Säure sein, sind nach dem Trocknen bei 100° pulverisirbar, unlöslich in Wasser und Alkohol und sollen mit Ammoniak übergossen unter Stickgasentwickelung Salmiak und unveränderten Leim hinterlassen (Mulder, Ann. 31, 332).

Der Leim ist analysirt von Mulder (Ann. 46, 205), Scherer (Ann. 40, 46), und Goudoever (Ann. 45, 62) und seine Zusammensetzung im Mittel:

Ɵ	=	50,4
H	=	6,8
N	=	18,3
(S +) Ɵ	=	24,5
		100,0;

der Schwefelgehalt beträgt etwas über 0,1 Proc. (Schlieper, Ann. 58, 379).

Chondrin. — Die permanenten Knorpel kocht man 18 bis 24 Stunden mit Wasser und reinigt das Chondrin wie beim Leim angegeben ist. — Das Chondrin besitzt das Aussehen des Leims, überhaupt dieselben physikalischen Eigenschaften und unterscheidet sich von demselben nur durch die folgenden Reactionen: Es wird von den meisten Säuren aus seinen Lösungen gefällt, die mit Mineralsäuren erhaltenen Niederschläge sind in der Regel in überschüssiger Säure leicht wieder löslich, die mit Essigsäure und anderen organischen Säuren erhaltenen lösen sich selbst in einem grossen Ueberschuss des Fällungsmittels nicht wieder (Mulder, Vogel, Simon; nach Trommer [Jahresber. 1860, 593] bringen Essigsäure, Oxalsäure und Citronensäure im Ueberschuss lösliche Niederschläge hervor). Es giebt mit vielen Metallsalzen Niederschläge, mit Alaun, Bleizucker und Bleiessig, Eisen- und Kupfervitriol, schwefelsaurem Eisen(oxyd), salpetersaurem Silber und salpetersaurem Quecksilber(oxydul), und ein Ueberschuss des Metallsalzes löst den Niederschlag sehr häufig wieder; Sublimat fällt die Chondrinlösung nicht. Beim Kochen mit Salzsäure entsteht aus dem Chondrin gährungsfähiger Zucker (Gerhardt 1845. Fischer und Boedeker, Ann. 117, 111).

Die Zusammensetzung des Chondrins ist nach Mulder (Ann. 28, 328), Scherer (Ann. 40, 49) und Schröder (Ann. 45, 52):

€	=	50,3
H	=	6,7
N	=	14,5
(S+) Θ	=	28,5
		100,0

Proteinstoffe des Pflanzenreichs.

§. 639. Sie besitzen mit den Proteinstoffen des Thierreichs so grosse Aehnlichkeit, dass Liebig sie für identisch erklärte.

Pflanzenalbumin (Liebig, Ann. 39, 137. Jones, Ann. 40, 66. Boussingault, Journ. f. prakt. Chem. 14, 91. Dumas und Cahours, Journ. f. prakt. Chem. 28, 419). — Die meisten Pflanzensäfte halten es in Lösung und scheiden es beim Erhitzen ab. — Weizenmehl wird in einem Tuche unter Wasser ausgeknetet, die durchgelaufene Flüssigkeit nach einigen Stunden von der abgesetzten Stärke abgegossen und daraus durch Erhitzen und Abdampfen das Albumin gefällt; zur vollständigen Reinigung wird es bei 75° mit Diastase digerirt und mit Alkohol und Aether gewaschen. — Das Verhalten des Pflanzenalbumins gegen Säuren und Alkalien ist wie das des Thieralbumins.

Dem Albumin der Mandeln kommt die Eigenschaft zu, das Amygdalin und andere Glucoside schneller zu zersetzen als das aus anderen Pflanzen, man hat ihm daher den besonderen Namen Emulsin oder Synaptas gegeben (Robiquet, Ann. 28, 289. Simon, ibid. Thomson und Richardson, Ann. 29, 180. Ortloff, Arch. d. Pharm. 48, 16. Bull, Ann. 69, 145). — Vom Oel durch Pressen befreite süsse Mandeln werden mit dem dreifachen Gewicht kalten Wassers angerührt; die ausgepresste Emulsion lässt man einige Tage stehen, bis die untere klare Flüssigkeit nicht mehr durch Essigsäure getrübt wird. Alkohol fällt dann daraus das Emulsin, welches mit absolutem Alkohol gewaschen und im Vacuum getrocknet wird. — Es ist eine

weisse (häufiger braune), zerreibliche, in Wasser theilweise lösliche Masse, die sauer reagirt, zwischen 22 und 44 Proc. Asche (vorzüglich phosphorsaures Magnesium) beim Verbrennen hinterlässt, beim Kochen mit Wasser sich zersetzt unter Abscheidung eines weissen (gegen 60 Proc. Asche hinterlassenden) Niederschlages, der sich aber beim Erkalten wieder löst. Die Fähigkeit, Amygdalin in Bittermandelöl, Blausäure und Zucker zu zerlegen, verliert es beim Kochen der wässrigen Lösung, jedoch nicht beim Erhitzen im trocknen Zustande auf 100°. Die wässrige Emulsinlösung zersetzt sich leicht an der Luft und unter den Zersetzungsproducten ist Milchsäure. — Die Fällbarkeit durch Alkohol scheint nicht dem reinen Emulsin, sondern seiner Verbindung mit den phosphorsauren Salzen anzugehören, denn neutralisirt man eine Mandelemulsion mit Kalkwasser oder Ammoniak, so bringt Alkohol in ihr keinen Niederschlag hervor. — Die Zusammensetzung des Emulsins nach Abzug der Asche ist:

$$\begin{aligned} C &= 43{,}0 \\ H &= 7{,}2 \\ N &= 11{,}5 \\ S + O &= 38{,}3 \\ \hline & \;\; 100{,}0 \end{aligned}$$

Hierher gehört auch das Myrosin (S. 447), welches im schwarzen und weissen Senfsamen vorkommt und die Myronsäure im schwarzen Senfsamen unter Bildung von Senföl zersetzt. Auf Amygdalin ist es ohne Einwirkung (Bussy, Ann. 34, 227. Boutron und Frémy, Ann. 34, 230).

Pflanzencasein, Legumin (Liebig, Ann. 39, 138. Dumas und Cahours, Journ. f. prakt. Chem. 28, 432. Rochleder, Ann. 46, 155. Noad, Jahresber. 1848, 842. Norton, ibid. 843. Löwenberg, Jahresber. 1849, 495). — Von Liebig wurde zuerst die in den Hülsenfrüchten — Bohnen, Linsen, Erbsen — enthaltene Proteinsubstanz für identisch mit dem Thiercasein erklärt. Die verschiedene Zusammensetzung, welche von mehreren Chemikern gefunden wurde, zeigt aber, dass man entweder noch keine Methode kennt das Legumin vollkommen rein darzustellen, oder dass man hier auch verschiedene in den Eigenschaften sehr ähnliche Stoffe für identisch gehalten hat. — Liebig weicht Hülsenfrüchte mehrere Stunden in warmem Wasser auf, zerreibt die weich gewordene Masse und presst sie nach dem Verdünnen mit dem fünf- bis sechsfachen Volum Wasser durch ein feines Haarsieb; aus der trüb durchlaufenden Flüssigkeit scheidet sich nach einigen Stunden die Stärke ab und die davon abgegossene, einer Milch gleichende Flüssigkeit wird klar nach Zusatz einiger Tropfen Ammoniak. — Die Flüssigkeit gerinnt nicht beim Erhitzen zum Sieden, setzt aber beim Abdampfen, wie die Milch, an der Oberfläche eine Haut ab; Essigsäure und jede andere Säure bringen sie augenblicklich zum Gerinnen und der Niederschlag, welcher sauer reagirt, ist in überschüssiger Essigsäure unlöslich; Alkohol bewirkt ebenfalls ein Gerinnen der Flüssigkeit. Die aus den Hülsenfrüchten gewonnene Auflösung des Legumins nimmt beim Stehen saure Reaction an durch Bildung von Milch-

säure und gerinnt; das dem Käse gleichende Coagulum ist in Alkalien leicht löslich. Mit schwefelsaurem Magnesium, essigsaurem Calcium und anderen Salzen giebt die wässrige Leguminlösung beim Erwärmen, jedoch nicht in der Kälte, einen Niederschlag. Das Legumin hinterlässt beim Verbrennen eine aus den phosphorsauren Salzen des Kaliums, Calciums, Magnesiums und Eisens bestehende weisse Asche. Der mit Schwefelsäure in einer Leguminlösung hervorgebrachte Niederschlag tritt bei Digestion mit kohlensaurem Barium und Wasser an dieses nichts Lösliches ab, woraus folgt, dass das Legumin — wie das Casein — seine Löslichkeit der Gegenwart anorganischer Substanzen verdankt. Die Analyse des so bereiteten Legumins besitzt (nach Scherer, Ann. 40, 8, und Jones, ibid. 67) die Zusammensetzung:

C	=	54,0
H	=	7,4
N	=	15,8
O + S	=	22,8
		100,0

Ganz ähnliche Resultate erhielt auch bei der Analyse des Legumins Noad.

Rochleder fand dieselbe Zusammensetzung (nur etwas weniger Stickstoff, im Mittel 14,8 Proc.), als er das durch Fällen mit Essigsäure aus dem wässrigen Erbsenauszug gewonnene Legumin mit Kalilauge übergoss, die Lösung von den abgeschiedenen Flocken trennte und mit überschüssiger Essigsäure fällte, darauf nochmals in Ammoniak löste, wieder mit Essigsäure fällte und mit Alkohol und Aether auswusch. Nach dem Trocknen war es gelblich und leicht zerreiblich.

Dumas und Cahours stellten das Legumin aus verschiedenen Samen — Erbsen, Linsen, Bohnen, Pflaumenkernen, Aprikosenkernen, Haselnüssen, weissem Senf und Mandeln — durch Fällen des wässrigen, von der Stärke abgegossenen Auszuges mit (nicht überschüssiger) Essigsäure, Waschen des Niederschlages mit Wasser, Alkohol und Aether und Trocknen bei 140^0 dar. Die Zusammensetzung fanden sie im Mittel:

C	=	50,8
H	=	6,7
N	=	18,5
S + O	=	24,0
		100,0

Rüling (Ann. 58, 303) und Norton gaben für das Legumin denselben Kohlenstoff und Wasserstoffgehalt, aber nur 16,5 Proc. Stickstoff und ferner 0,5 Proc. Schwefel an.

Nach Norton sollen auch noch 1 bis 2 Proc. Phosphor im Legumin vorkommen.

Die Angaben Dumas' und Cahours' über das (aus Mandeln dargestellte) Legumin differiren in einigen Punkten von den von Liebig angegebenen, es soll nämlich in kaltem Wasser löslich sein, die Lösung beim Erhitzen aber gerinnen, durch Essigsäure aus der Lö-

sung gefällt werden, überschüssige Essigsäure den Niederschlag aber leicht auflösen. Ferner fanden sie, dass das Legumin (wie das Casein) durch Lab coagulirt wird.

Nach Löwenberg ist das nach den angegebenen Methoden dargestellte Legumin mit Albumin gemengt, von welchem es durch Auflösen in Ammoniak, Kochen mit Kochsalzlösung nach Verdunstung des überschüssigen Ammoniaks und Fällen der vom ausgeschiedenen Albumin filtrirten Flüssigkeit mit Essigsäure befreit werden könne. Es soll in kaltem Wasser unlöslich sein, beim Kochen mit demselben sich zersetzen und mit Essigsäure einen im Ueberschuss des Fällungsmittels löslichen Niederschlag geben. Für das aus Erbsen bereitete Legumin fand er die von Scherer und Jones, für das aus Mandeln dargestellte die von Dumas und Cahours gegebene Zusammensetzung.

Kleber. — Diese Substanz wurde schon 1745 von Beccaria aus dem Weizenmehl gewonnen und später von Einhof (Gehlen's Journ. 5, 131 und 6, 180), Taddei (Schweigg. Journ. 29, 514), Berzelius (Jahresber. 7, 231) u. A. die Zerlegbarkeit desselben in zwei andere Stoffe — Pflanzenleim und Pflanzenfibrin — nachgewiesen. — Mit Wasser zum Teige angerührtes Weizenmehl wird in einem Tuche unter Wasser so lange ausgeknetet, als noch Stärke durchgeht, worauf im Tuche der Kleber als graue elastische Masse zurückbleibt. — Er löst sich in Kalilauge und wird durch Neutralisation mit einer Säure aus der Lösung wieder abgeschieden, bildet leicht mit concentrirter Essigsäure eine trübe, schwer filtrirbare Lösung und löst sich allmälig in Wasser, das 0,001 bis 0,002 Salzsäure enthält.

Der Kleber tritt an kochenden Weingeist Pflanzenleim ab, während Pflanzenfibrin ungelöst bleibt; auch beim Zusammenreiben mit verdünntem Ammoniak löst sich der Pflanzenleim und das Pflanzenfibrin bleibt ungelöst.

Beim Stehen mit Wasser zersetzt sich der Kleber zuletzt wie alle Proteinstoffe, ehe er aber dies Stadium erreicht, gewinnt er die Eigenschaft bei 60° bis 70° die Stärke in Dextrin und Zucker zu verwandeln und löst sich dabei selbst auf; beim Keimen der Getreidearten (bei der Malzbereitung) findet diese Umsetzung noch vollständiger Statt (vergl. Diastase. §. 306).

Pflanzenfibrin (Liebig, Ann. 39, 142. Dumas und Cahours, Journ. f. prakt. Chem. 28, 412). — Der Kleber wird so lange mit heissem Weingeist ausgezogen, als dieser noch etwas aufnimmt, der Rückstand ist das Pflanzenfibrin. Oder man zieht den Kleber erst mit schwachem, dann mit starkem Alkohol und endlich mit Aether in der Siedhitze aus und behandelt ihn darauf wieder mit starkem Alkohol, schwachem Alkohol und Wasser, lässt bei 70° bis 80° Diastase zur Entfernung noch anhängenden Stärkemehls darauf einwirken und trocknet endlich.

Der Kleber ist nach der Entfernung des Pflanzenleims mit kochendem Weingeist eine grauweisse, elastische, nicht mehr dehnbare Masse. Beim Verbrennen hinterlässt das Pflanzenfibrin Asche, die kein lösliches Alkali enthält. Die Zusammensetzung ist (nach Scherer, Jones, Dumas und Cahours und Verdeil):

Θ	=	53,1	—	54,2
H	=	7,0	—	7,5
N	=	15,6	—	16,4
S	=	1,0	—	1,0
O	=	23,3	—	20,9
		100,0	—	100,0

Pflanzenleim (Literatur vergl. Pflanzenfibrin). — Die bei Behandlung des Klebers mit kochendem Weingeist erhaltene Lösung wird verdunstet und der Rückstand mit Aether ausgezogen. Auch beim Ausziehen des Weizenmehls mit heissem Weingeist geht der Pflanzenleim in Lösung, aber das Mehl von Roggen, Gerste, Mais, Linsen, Erbsen, Bohnen tritt bei gleicher Behandlung an den Weingeist nur Fett und harzige Substanzen ab. Der Pflanzenleim soll auch in den Trauben und anderen Früchten vorkommen. Er ist eine gelbliche, weiche, sehr klebende Masse, von saurer Reaction, unlöslich in Wasser und Aether, löslich in heissem Weingeist, auch in verdünntem Ammoniak und fällt beim Erhitzen dieser Lösung auf Zusatz von Essigsäure, noch ehe Neutralisation erfolgt ist, als dickes, weisses, dem Käse gleichendes Coagulum; Kohlensäure bringt ebenfalls in der ammoniakalischen Lösung einen starken weissen Niederschlag hervor.

Die Zusammensetzung ist (nach Jones, Mulder, Ann. 52, 419):

C	=	54,6	—	54,9
H	=	7,0	—	7,4
N	=	15,7	—	16,0
S	=	0,6	—	0,6
O	=	22,1	—	21,1
		100,0	—	100,0

(Boussingault, Ann. 23, 76, fand etwas weniger Kohlenstoff und Stickstoff.)

§. 640. Chitinstoffe. — Sie machen zum Theil den organischen Bestandtheil der Panzer der niederen Thiergattungen (Käfer, Krebse, Muscheln u. s. w.) aus, sind schwefelfrei, stickstoffhaltig (zwischen 6,5 und 17,5 Proc.), verkohlen beim Erhitzen ohne zu schmelzen, sind in Wasser, Weingeist, Aether, Essigsäure unlöslich, in kochender Kalilauge sehr schwierig oder gar nicht löslich, werden beim Kochen mit schwach verdünnter Schwefelsäure zersetzt, liefern dabei aber nicht Tyrosin, Leucin oder Glycocoll, sondern, wie wenigstens beim eigentlichen Chitin nachgewiesen ist, Zucker, Ammoniak und eine noch nicht untersuchte Substanz (Milchsäure?).

Chitin, $C_9H_{15}NO_6$. — Es wurde 1825 von Odier (Berz. Jahresbericht 4, 247) entdeckt, dann vorzüglich von Schmidt (Ann. 54, 298) und Städeler (Ann. 111, 21) untersucht. — Das Chitin findet sich in den Panzern und Flügeldecken der Käfer, im Panzer der Crustaceen, Spinnen, der Haut der Seidenraupe und überhaupt in den Thieren niederer Ordnung sehr verbreitet. — Die Panzer der Krebse oder Flügeldecken der Käfer werden nach einander mit verdünnter Salzsäure, Wasser, heisser Kalilauge (mehrere Stunden), Wasser, Weingeist und Aether behandelt, es bleibt dann das Chitin mit Bewahrung der ursprünglichen Form zurück. — Das Chitin ist farblos, durchscheinend, unlöslich in Wasser, Weingeist, Aether,

Essigsäure und Kalilauge, in letzterer sogar nicht beim Kochen, löslich dagegen in den Mineralsäuren, bei trockner Destillation entwickelt es Wasser, Essigsäure, essigsaures Ammonium und geringe Mengen brenzliches Oel, die zurückbleibende Kohle besitzt noch die Form des zum Versuch angewandten Chitins. Mit Wasser auf 280° erhitzt, wird es braun und brüchig, ohne dass sich etwas löst; bei jahrelangem Aufbewahren unter Wasser erweicht es und wird theilweise in eine schleimige Substanz verwandelt, theilweise auch gelöst, wobei ein eigenthümlicher Geruch, ganz verschieden von dem anderer faulender Proteinsubstanzen, auftritt.

Mit concentrirter Schwefelsäure quillt das Chitin auf, zerfliesst und nach 48 Stunden sind in der Flüssigkeit Ammoniak und Essigsäure nachzuweisen (Schmidt). Bei zwölfstündigem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. Säure und 4 Vol. Wasser) wird nur ein Theil des Chitins gelöst, es bleibt eine weiche, beim Auswaschen breiförmig werdende Masse, die mit Wasser eine milchige, auf Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure sich klärende Flüssigkeit bildet und beim freiwilligen Verdunsten dieser trüben Flüssigkeit als zarte, durchscheinende, harte, mit der Scheere wie Papier schneidbare Membran zurückbleibt; diese Substanz besitzt die Zusammensetzung des Chitins und wird bei erneuertem Kochen mit Schwefelsäure weiter wie angegeben zersetzt. Das beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure sich Lösende besteht aus Ammoniak und amorphem Zucker (§. 386), Tyrosin, Leucin und Glycocoll werden nicht gebildet (Städeler). — Nach Berthelot (Ann. de Chim. et de Phys. 1859, 56, 156) wird das Chitin bei wochenlangem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure nicht angegriffen, liefert aber Zucker, wenn es in concentrirter Schwefelsäure in der Kälte gelöst und nach Zusatz von Wasser noch eine Stunde mit der Flüssigkeit gekocht wird.

Uebermangansaures Kalium verwandelt das Chitin namentlich rasch in der Wärme in eine verfilzte, der Cellulose gleichende Substanz, die noch denselben Stickstoffgehalt wie das Chitin besitzt und bei achttägigem Erwärmen mit breiförmigem Kalihydrat Ammoniak entwickelt, auf Zusatz von Säure fette Säuren abscheidet und theilweise in Oxalsäure verwandelt ist (Peligot, Jahresber. 1858, 575).

Wird das Chitin eine halbe Stunde mit fünf Theilen Kalihydrat und sehr wenig Wasser erwärmt, so entwickelt es Ammoniak, wird farblos, durchscheinend, gallertartig, im feuchten Zustande brüchig, im trockenen glimmerartig, löst sich in verdünnten Säuren und wird durch Alkohol und Alkalien daraus wieder kleisterartig gefällt, löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber oder brauner Farbe, wird daraus nach 24 Stunden durch Wasser nicht mehr gefällt und scheidet nach der Neutralisation mit einem Alkali aus der Fehling'schen Lösung Kupferoxydul; der durch Alkohol oder Alkalien aus der sauren Lösung erhaltene Niederschlag ist noch stickstoffhaltig (Rouget, Jahresbericht 1859, 613).

Jodwasser färbt das Chitin braunroth (Städeler). Das mit Kalihydrat behandelte Chitin färbt sich mit Jodtinctur violett, mit jodhal-

tigem Chlorzink blau (Rouget). Kupferoxydammoniak, wie es als Reagens auf Cellulose dient, lässt das Chitin ungeändert und löst Nichts desselben auf (Städeler; nach Peligot, der wahrscheinlich unreines Chitin hatte, löst sich ein Theil des Chitins aus der Seidenraupe und dem Hummer in dieser Flüssigkeit).

Städeler rechnet das Chitin zu den Glucosiden und nimmt an, dass es sich bei der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Chitin.}}{C_9H_{15}NO_6} + 2H_2O = \underset{\text{Zucker.}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Lactamid.}}{C_3H_7NO_2};$$

an Stelle des Lactamids könnten vielleicht auch Alanin oder Sarkosin auftreten.

Conchiolin nennt Frémy (Jahresber. 1854, 710) die Substanz, welche bei Behandlung einiger Muschelschalen mit Salzsäure zurückbleibt. Sie ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, wird von siedendem Wasser nicht in Leim verwandelt, von Säuren und Alkalien nur sehr langsam gelöst und liefert bei Behandlung mit Salzsäure bei Luftzutritt nicht die blaue Färbung wie die Eiweissstoffe; die Zusammensetzung ist $C = 50{,}0$; $H = 5{,}9$; $N = 17{,}5$; $O = 26{,}6$. Nach Schlossberger (Ann. 98, 103) bleiben beim Behandeln der Austerschalen mit sehr verdünnter Salzsäure braune, derbe, etwas durchscheinende zuweilen ziemlich grosse Häute und weisse oder weissgrüne schleimig anzufühlende Flocken; nur die grösseren braunen Häute liessen sich durch Schlämmen mit Wasser in zur Untersuchung hinreichender Menge erhalten. — Sie sind nach dem Trocknen graugelb, fast undurchsichtig und zeigen unter dem Mikroskop eine bräunliche, structurlose Grundsubstanz, in der sich zahlreiche, meist rhombische, farblose Stellen befinden. In überhitztem Wasser, Weingeist, Aether, Essigsäure und verdünnten Mineralsäuren sind sie unlöslich; in kalter concentrirter Schwefelsäure quellen sie auf, werden durchsichtig und lösen sich beim Erwärmen mit gelber Farbe ohne Entwickelung von schwefliger Säure; kochende starke Salzsäure löst sie mit brauner Farbe; Salpetersäure färbt sie schön gelb und löst sie allmälig. Bei anhaltendem Kochen mit Kalilauge löst sich etwa die Hälfte, während der (in heisser Kalilauge ganz unlösliche) Rückstand noch die ursprüngliche Form, Farbe und Cohärenz behalten hat. Dieser Rückstand ist nach dem Trocknen ein graugelbes Pulver, riecht beim Erhitzen nach verbrennendem Horn, enthält aber keinen Schwefel. Die Zusammensetzung ist: $C = 50{,}7$; $H = 6{,}5$; $N = 16{,}7$; $O = 26{,}1$. — Der in Kalilauge gelöste Theil der braunen Häute wird durch Säuren nicht aus dieser Lösung gefällt, giebt auch nach der Uebersättigung mit Essigsäure mit Ferrocyankalium keinen Niederschlag und ist stickstoffhaltig.

Der Byssus der Acephalen enthält nach Schlossberger (l. c.) eine Substanz, die wahrscheinlich dem eben beschriebenen in Kalilauge löslichen Theil der braunen Häute sehr ähnlich ist. Der Byssus giebt beim Erhitzen mit Wasser auf sechs Atmosphären Druck (ohne sich im Aeusseren wesentlich zu ändern) an dieses eine nicht gelatinirende

(also nicht aus Leim bestehende), von Gerbsäure gelb gefällt werdende Substanz ab, wird von Alkohol, Aether und heisser concentrirter Essigsäure nicht (oder kaum) angegriffen, löst sich bei anhaltendem Kochen mit Kalilauge theilweise und das Gelöste wird durch Säuren aus der Kalilauge nur sehr unvollkommen wieder gefällt, bleibt bei Einwirkung verdünnter Mineralsäuren unverändert, wird von starker Salpetersäure gelb gefärbt und beim Erwärmen gelöst, beim Kochen mit starker Salzsäure mit dunkelbrauner Farbe unvollständig gelöst, färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure nach einigen Wochen roth ohne aufzuquellen und löst sich erst beim Erwärmen zu einer schwarzbraunen Flüssigkeit, die von Wasser kaum gefällt wird; auch beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 120^0 tritt Lösung ein. Von Chlorkalk wird der Byssus nur gebleicht, durch Kalilauge die ursprüngliche Farbe wieder hergestellt; beim Erhitzen verkohlt er ohne zu schmelzen. Der mit Wasser, Alkohol und verdünnter Salzsäure ausgekochte Byssus enthält 13,7 Proc., der hierauf mit starkem Kali ausgekochte 12,4 Proc. Stickstoff.

§. 641. Knochen. — Sie bestehen im Wesentlichen aus phosphorsaurem Calcium und leimgebendem Gewebe. — Beim Glühen wird das leimgebende Gewebe zerstört und es bleiben die anorganischen Substanzen in Form der Knochen zurück; auch beim Kochen im Papinianischen Topfe oder mit sehr verdünnter Kalilauge wird den Knochen die organische Substanz entzogen. Verdünnte Salzsäure nimmt aus den Knochen bei anhaltender Digestion die anorganischen Substanzen vollständig auf und es bleibt der Knochenknorpel in Form der Knochen zurück.

Der Gehalt an anorganischen Bestandtheilen in den Knochen ein und desselben Individuums ist schwankend, die spongiösen Knochen enthalten weniger als die compacten; das Alter scheint keinen Einfluss auszuüben. Die Menge der feuerbeständigen Bestandtheile beträgt durchschnittlich zwischen 60 und 70 Proc., die Zusammensetzung zeigt beispielsweise die folgende Analyse:

Kohlensäure (in der Knochenasche)	=	3,8
Phosphorsäure	=	28,1
Kalk	=	36,8
Magnesia	=	0,6
Glühverlust (organische Substanzen)	=	30,7
		100,0

Die Zusammensetzung des phosphorsauren Calciums und Magnesiums der Knochen ist demnach $PCa_3\Theta_4$ und $PMg_3\Theta_4$. In der Knochenasche findet sich auch Fluorcalcium in geringer Menge, 1 bis 2 Proc., in den fossilen Knochen zuweilen bis gegen 16 Proc.

Die organische Substanz der Knochen besitzt gleiche Zusammensetzung mit dem Leim und verwandelt sich in diesen beim Kochen mit Wasser.

Am reichsten an anorganischen Bestandtheilen sind im Durchschnitt die Vögelknochen (75,8 bis 84,3 Proc.), dann folgen die Knochen der

Säugethiere, darauf die der Amphibien und endlich der Fische (21 bis 57 Proc). — Die Fischschuppen, welche beim Kochen mit Wasser ebenfalls Leim liefern, enthalten nur circa 43 Proc. Salze.

An den Zähnen kann man unterscheiden: das Zahnbein, den formgebenden Theil des Zahns, welcher gegen 28 Proc. leimgebende organische Substanz und die Mineralsubstanzen der Knochen enthält; das Cäment, welches die Wurzeln der Zähne bekleidet und den Knochen noch ähnlicher zusammengesetzt ist, als das Zahnbein; den Zahnschmelz, welcher die Krone des Zahns bekleidet und nur 2 bis 6 Proc. organische, häutige, nicht leimgebende Substanz, ferner 81 bis 88 Proc. phosphorsaures Calcium und 7 bis 8 Proc. kohlensaures Calcium enthält. In den Zähnen hat man 2 bis 5,5 Proc. Fluorcalcium nachgewiesen.

Die Knorpel theilt man in die wahren Knorpel — welche aus einer homogenen, in der Regel feinkörnigen Grundsubstanz mit eingebetteten Zellen (Knorpel der Rippen, Processus xiphoideus sterni, der Nase, des Kehlkopfes zum Theil, der Luftröhre und die Ueberzüge der Gelenkköpfe), und in die Faserknorpel — welche aus einer faserigen, ebenfalls Zellen einschliessenden Grundsubstanz (Knorpel der Ligamenta intervertebralia, Symphysis ossium pubis, der inneren Schlüsselbeinverbindung, der Tuba Eustachia, die Wrisbergschen und Santorinischen Knorpel) bestehen —.

Die Knorpel enthalten nur geringe Mengen anorganischer Bestandtheile (Rippenknorpel 3 bis 6 Proc.) und die organische Substanz verwandelt sich beim Kochen mit Wasser in Chondrin. Das aus den wahren Knorpeln dargestellte Chondrin soll in einigen Punkten von dem aus den Faserknorpeln abweichen: Ersteres giebt mit Gerbsäure einen starken Niederschlag, mit Alaun einen im Ueberschuss des Fällungsmittels löslichen Niederschlag; Letzteres giebt mit Gerbsäure nur eine geringe Fällung, mit Alaun einen im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag.

Das Bindegewebe (die Sehnen, Bänder, Knorpel zum Theil, fibrösen Häute — Muskelfasern, Bein- und Knorpelhäute —, Hüllen vieler weichen Organe — dura mater —, serösen Häute, Häute der Venen, Lymphgefässe, die sogenannten Gefässhäute, das Corium, Endocardium u. s. w.; das formlose Bindegewebe, welches als Ausfüllungsmasse zwischen den Organen und ihren einzelnen Theilen auftritt) verwandelt sich bei anhaltendem Kochen in Leim; es quillt in concentrirter Essigsäure auf und löst sich dann auf Zusatz von Wasser beim Erwärmen und verhält sich ganz ähnlich gegen Alkalien.

Das elastische Gewebe — (Ligamenta flava der Wirbel, Ligamentum nuchae, die unteren Stimmritzenbänder, Ligamentum stylohyoideum, Ligamentum suspensorium penis, elastischen Bänder an den Krallen der Katzen, Schliessband der Muscheln, die Fascia superficialis, die mittlere Haut der Venen und Arterien u. s. w.; die Membran der thierischen Zelle soll aus elastischem Gewebe bestehen, doch glaubt Lehmann wegen der verschiedenen Wirkung einiger Reagentien auf Zellen und Gewebe, dass nicht alle völlig identisch sind) — liefert bei anhaltendem Kochen mit Wasser keine gelatinirende Flüssigkeit (also nicht Leim oder Chondrin), ist in kalter, concentrirter Essigsäure ganz unlöslich und wird von mittelstarker Kalilauge nur bei tagelangem Erwärmen in eine gallertartige Masse verwandelt.

§. 642. Muskeln, Fleisch. — Die Muskeln bestehen aus Fasern — den glatten Muskelfasern und quergestreiften Muskelfasern —, welche zu Bündeln vereinigt sind, die wieder zu mehreren durch Bindegewebe zusammengehalten werden und von Nerven und Blutgefässen umgeben sind. — Die frisch ausgepresste Fleischflüssigkeit ist gewöhnlich opalisirend, reagirt sauer und liefert beim Erhitzen ein Gerinnsel von Albumin. Sie ist vorzüglich untersucht von Liebig (Ann. 62, 257), Scherer (Ann. 69, 196; 112, 259), Strecker (Ann. 108, 129) und Städeler (Ann. 116, 102). Die Bestandtheile sind Albumin, Kreatin (§. 193), Kreatinin (§. 193), Sarkin (§. 190), Xanthin (§. 191), Harnsäure, Inosinsäure (§. 194), Milchsäure, Buttersäure, Essigsäure, Ameisensäure, Inosit und von anorganischen Bestandtheilen vorzüglich phosphorsaures Kalium, geringe Mengen phosphorsaures Calcium, phosphorsaures Magnesium und Chlornatrium (schwefelsaure Salze scheinen zu fehlen).

Nerven. — Sie bestehen aus Fasern, an welchen man unter dem Mikroskop, nachdem sie schon einige Zeit aus dem Organismus entfernt gewesen sind, eine centrale Achsenfaser, eine Hülle und eine dieser im Inneren anliegende Parthie, die Markscheide, unterscheiden kann. — Die äussere Hülle — die Scheide der Nervenfasern — schliesst sich dem elastischen Gewebe an, sie schwillt in Essigsäure nicht an und löst sich nicht in verdünnten Alkalien. Die centrale Achsenfaser — der Achsencylinder — besteht aus einer dem Syntonin ähnlichen Proteinsubstanz, sie ist unlöslich in verdünnter Salzsäure, schwer löslich in Essigsäure, löslich in verdünnter Natronlauge. Die Markscheide enthält eine reichliche Menge Fette und eine lösliche Proteinsubstanz.

§. 643. Gehirn. — Ausser den allgemein verbreiteten Bestandtheilen des Thierkörpers hat man im Gehirn Cerebrin und Oleophosphorsäure gefunden.

Cerebrin, $\text{Ɵ}_{17}H_{33}N\Theta_3$. — Schon 1813 machte Vauquelin die Beobachtung, dass sich aus dem heissen alkoholischen Auszug des Gehirns beim Erkalten eine weisse Substanz absetze, die mit Wasser eine Emulsion bilde. Couerbe (Ann. 13, 222) erhielt sie durch Auskochen des vorher mit Aether erschöpften Gehirns mit Alkohol und befreite den beim Erkalten der alkoholischen Lösung erhaltenen Niederschlag durch Waschen mit Aether vom Cholesterin; er nannte sie Cerebrot. Frémy (Ann. 40, 69) behandelte das zerschnittene Gehirn wiederholt mit kochendem Alkohol, den er mehrere Tage damit in Berührung liess, zerrieb das Coagulum in Wasser, zog es dann mit Aether — zuerst in der Kälte, dann in der Wärme — aus, verdunstete die ätherische Lösung, behandelte den Rückstand wieder mit vielem Aether, worin sich Oleophosphorsäure auflöste und eine weisse Substanz abschied, die durch Auflösen in kochendem absolutem Alkohol unter Zusatz von wenig Schwefelsäure, Auswaschen des beim Erkalten des Filtrats sich abscheidenden Niederschlages mit kaltem Aether und mehrmaliges Umkrystallisiren desselben aus kochendem Aether reine Cerebrinsäure liefern soll: Er beschreibt sie als eine weisse, körnig krystallinische Substanz, leicht löslich in kochendem Alkohol und Aether, fast unlöslich in kaltem Aether, in kochendem Wasser wie Stärke aufquellend ohne sich darin zu lösen und bei starkem Erhitzen bei einer der Zersetzung nahe liegenden Temperatur schmelzend. Sie soll Phosphor enthalten und mit den Metallen, auch

den der Alkalien Salze bilden, die in Wasser und Alkohol unlöslich sind. Der Angabe Frémy's, dass die sogenannte Cerebrinsäure Salze bilden solle, trat v. Bibra entgegen, dem es nicht gelang eine Verbindung mit irgend einem Metall darzustellen. Eine gründlichere Untersuchung dieses Cerebrot oder Cerebrinsäure genannten Bestandtheils des Gehirns ist endlich von Müller (Ann. 105, 365) mitgetheilt. — Mit überschüssigem Barytwasser zur dünnen Milch zerriebenes Gehirn wird durch Erhitzen coagulirt, das Coagulum mit Alkohol ausgekocht, der beim Erkalten des heissen Filtrats sich absetzende Niederschlag mit kaltem Aether ausgezogen und der Rückstand durch Lösen in heissem Weingeist gereinigt. — Gehirn wird mit Wasser zur Milch angerieben, mit überschüssiger Bleizuckerlösung vermischt, nach 12 bis 18 Stunden durch ein feines Sieb geseihet und die durchgelaufene Flüssigkeit zum Sieden erhitzt; das sich bildende Coagulum wird ausgepresst, mit Weingeist und dann mit Aetherweingeist ausgekocht, der beim Erkalten des Auszugs sich absetzende Niederschlag mit kaltem Aether ausgewaschen (der Cholesterin löst) und dann wiederholt aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. — Das reine Cerebrin ist ein weisses, lockeres, sehr leichtes Pulver, das unter dem Mikroskop kleine Kugeln erkennen lässt, ohne Geruch und Geschmack, löslich in kochendem Weingeist und Aether, unlöslich in Wasser, kaltem Weingeist und Aether, ohne Reaction auf Pflanzenfarben und sich nicht in den Alkalien selbst beim Erhitzen lösend. Bei 80° bräunt es sich schon und schmilzt dann. In kochendem Wasser quillt es auf wie Stärke und diese Emulsion bleibt beim Erkalten und wird auch nicht durch Säuren, Alkalien oder Metallsalze verändert. Beim Kochen mit Salzsäure färbt sich das Cerebrin erst violett und scheidet dann eine braune harzige Substanz ab; in concentrirter Schwefelsäure löst es sich in der Kälte mit purpurrother Farbe und Wasser fällt einen gelblichen zähen Körper; beim langsamen Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure tritt reichlich salpetrige Säure auf und beim Beginn des Kochens ist das Cerebrin in ein röthliches Oel verwandelt, welches beim Erkalten erstarrt und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist sich in eine weisse, wachsartige Masse (von der Zusammensetzung der Margarinsäure, $C_{17}H_{34}O_2$) verwandelt. Das Cerebrin bildet keine Salze; beim Kochen mit weingeistigem Kali scheidet sich ein gelber, harzartiger Körper ab, das meiste bleibt aber unverändert. Das Cerebrin enthält keinen Phosphor und besitzt die Zusammensetzung $C_{17}H_{33}NO_3$.

Cerebrin ist ausser im Gehirn im Eidotter und den Karpfeneiern gefunden.

Oleophosphorsäure. — Im Gehirn kommt eine phosphorhaltige Säure vor, welche von Frémy (l. c.) entdeckt und auch von Müller aufgefunden wurde; über ihre Eigenschaften und Zusammensetzung ist jedoch erst wenig bekannt. — Die ätherische Lösung der Oleophosphorsäure, welche bei Darstellung des Cerebrins nach Frémy's Methode (siehe oben) erhalten wird, lässt man verdunsten, kocht den Rückstand mit Alkohol, dem wenig Schwefelsäure zugesetzt ist, und wäscht die beim Erkalten niederfallende Oleophosphorsäure mit wasserfreiem Alkohol und Aether, um Olein zu entfernen. — Sie ist eine dicke, gelblich gefärbte Flüssigkeit, löst sich in Aether und kochendem Alkohol, nicht in Wasser und kaltem Alkohol und schwillt beim Kochen mit Wasser etwas auf. Beim Verbrennen hinterlässt sie phosphorsäurehaltige Kohle. Mit den Alkalimetallen bildet sie seifenartige, mit den übrigen Metallen in Wasser unlösliche Verbindungen. Bei anhaltendem Kochen mit Wasser oder Alkohol, vorzüglich wenn diese Flüssigkeiten schwach angesäuert werden, tritt Zerlegung in

Olein und Phosphorsäure ein, bei Behandlung mit überschüssigen Alkalien in Oelsäure, Glycerin und Phosphorsäure.

Die Untersuchung des Gehirns auf seine verschiedenen Bestandtheile geschieht nach Müller (l. c.) auf folgende Weise: Das mit destillirtem Wasser zur dünnen Milch zerriebene Gehirn wird mit so viel Bleizuckerlösung, dass nach einiger Zeit eine blutroth gefärbte klare obere und eine den Gehirnbrei enthaltende untere Schicht entsteht, 12 bis 18 Stunden stehen gelassen, durch ein feines Sieb geseiht, die durchgelaufene Flüssigkeit zum Sieden erhitzt und das dichte Coagulum von der klaren Flüssigkeit getrennt; diese wird auf $^1/_4$ Vol. eingedampft, mit basisch essigsaurem Blei ausgefällt, filtrirt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt, die vom Schwefelblei getrennte Flüssigkeit verdunstet, die weingeistige Lösung des Rückstandes mit schwefelsäurehaltigem Weingeist von essigsauren Salzen und durch vorsichtigen Zusatz von Barytwasser, dann von der Schwefelsäure befreit und endlich das Filtrat weiter untersucht: Im Ochsenhirn wurden gefunden Milchsäure, flüchtige Säure der Formel $C_nH_{2n}O$, Inosit, etwas Harnsäure und wahrscheinlich ein dem Leucin homologer Körper, im Menschenhirn konnte noch Kreatin in geringer Menge nachgewiesen werden.

Im Coagulum, welches beim Erhitzen des mit Bleizucker bereiteten Auszuges des Gehirns entstand, wurde gefunden Cholesterin, Cerebrin, eine phosphorhaltige Säure (Oleophosphorsäure) und flüssige und feste Fettsäuren.

§. 644. Blut. — Es ist eine etwas zähe, rothe Flüssigkeit, das der Arterien immer heller als das der Venen, in sehr dünnen Lagen durchscheinend und besitzt ein zwischen 1,045 und 1,075 liegendes specifisches Gewicht. Aus dem Kreislaufe entfernt wird es nach 2 bis 5 Minuten zäher, gallertartig und trennt sich in eine dichte rothe Masse — Blutkuchen — und eine klare, schwach gelbliche Flüssigkeit — Blutserum —. Unter dem Mikroskope kann man im Blute kleine runde oder ovale Blutkörperchen, aus farbloser Umhüllungsmembran und rothem Inhalte bestehend, dann farblose Blutkörperchen, sogenannte Lymphkörperchen und endlich im geschlagenen Blute noch Fettbläschen wahrnehmen.

Die Grösse der Blutkörperchen variirt bei verschiedenen Thieren bedeutend, die der Menschen haben einen Durchmesser von 0,00752 Mm. Sie sind dichter als das Blutserum, was schon aus ihrer Neigung sich zu senken hervorgeht, und besitzen das spec. Gew. 1,088 bis 1,089. — Die Schnelligkeit, mit welcher sich die Blutkörperchen senken, ihr Senkungsvermögen, hängt nicht allein von der Differenz im specifischen Gewicht der Blutkörperchen und des Blutserums ab, denn durch Vergrösserung des specifischen Gewichtes des Serums, z. B. durch Zuckerlösung, Eiweiss, Gummi, wird auch das Senkungsvermögen vermehrt (vermindert dagegen durch Zusatz von Salpeter, Kochsalz u. s. w.). Es scheint das Senkungsvermögen vielmehr zuzunehmen, wenn eine bedeutende Differenz zwischen dem specifischen Gewicht des Serums und des flüssigen Inhaltes der Blutkörperchen stattfindet, weil alsdann, um das Gleichgewicht wieder herzustellen, lebhafte Diffussionsströme zwischen beiden eintreten; diese bringen die Blutkörperchen mit einander in Berührung, veranlassen das geldrollenförmige Aneinanderkleben derselben und dadurch das schnellere Sinken der jetzt grösser gewordenen Masse.

Die Färbung des Blutes wird durch das in den Blutkörperchen vorkommende Hämatin bewirkt. Die hellere und dunklere Färbung hängt aber nicht nur von dem geringeren oder grösseren Gehalt an diesem Pigmente ab, sondern noch mehr von der Form der Blutkörperchen: Es färbt sich auf Zusatz von Wasser dunkler, weil die Blutkörperchen dann sich ausdehnen und eine sphärische Form annehmen, auf Zusatz von Zuckerwasser, neutralen Salzen u. s. w. heller, weil sie sich dann zusammenziehen und concaven Spiegeln oder zerknitterten Häuten gleichen.

Die Hüllenmembran der Blutkörperchen besteht wahrscheinlich aus einer Proteinverbindung, doch ist die Natur derselben noch unbekannt; auch geht aus dem verschiedenen Verhalten derselben gegen Reagentien hervor, dass sie nicht immer gleich zusammengesetzt ist. — Die Blutkörperchen enthalten Hämatokrystallin (Globulin, §. 630), Hämatin (siehe unten), Fette, Extractivstoffe, Erdphosphate, Chloralkalien und die Gase des Blutes sind vorzugsweise in ihnen gelöst.

Das Gerinnen des Blutes wird durch die Ausscheidung des Fibrins bewirkt; was die Ursache dieses Gerinnens ist, ist noch unbekannt, man hat vermuthet, dass der Sauerstoff von bedeutendem Einfluss sei, und kennt Umstände, durch welche es beschleunigt oder verlangsamt wird: Es wird beschleunigt durch stärkere Bewegung des Blutes, durch Zutritt der Luft, durch Zusatz von ½ bis 2 Vol. Wasser, oder geringer Mengen Salze, verzögert durch Zusatz grösserer Mengen Wasser, grösserer Mengen Salze der Alkalien oder alkalischen Erden; letztere in noch grösserer Menge zugesetzt können die Gerinnung ganz verhindern, die dann aber nach Zusatz von Wasser eintritt; Essigsäure (und andere organische Säuren) beschleunigt die Gerinnung wenn 1 bis 2 Th., verlangsamt sie wenn 2 bis 5 Th. und hebt sie auf wenn noch grössere Mengen 1000 Th. Blut zugesetzt werden.

Die Consistenz des sich bildenden Blutkuchens ist abhängig von der Form des Gefässes, es entsteht in flachen Gefässen immer ein weicheres Coagulum als in engen und hohen; ferner von der Menge der Blutkörperchen, welche er einschliesst, je geringer dieselbe ist, je enger also die einzelnen Fibrintheilchen mit einander in Berührung kommen, desto dichter wird der Blutkuchen; aus diesem Grunde ist der obere Theil desselben dichter als der untere, welcher mehr Blutkörperchen einschliesst; Zusatz von Wasser zum Blut verändert die Consistenz des Blutkuchens. — In manchen Krankheiten setzen sich aus dem Blute ungefärbte Blutkuchen ab, die man Entzündungskrusten genannt hat; sie sind aber nicht charakteristisch für bestimmte Krankheiten, sondern bilden sich dann immer, wenn die Blutkörperchen sich schon vor der Gerinnung des Fibrins gesenkt haben und nicht mehr von demselben eingeschlossen werden; künstlich kann man daher aus jedem Blut durch Zusatz der Substanzen, die das Sinken der Blutkörperchen beschleunigen, eine solche Entzündungskruste darstellen.

Im Blutserum ist in grösster Menge das Albumin enthalten; ferner sind darin nachgewiesen Fette, Cholesterin, Gallenstoffe, Harnstoff,

Harnsäure, Hippursäure, Hypoxanthin, Kreatin, Kreatinin, Zucker und Aschenbestandtheile.

Das Blut der Menschen enthält im Mittel in 1000 Th. 512 Th. feuchte Blutzellen und die Menge derselben in einem Cubikmillimeter beträgt nach Vierordt 5055000, nach Welcker 4600000. Die Zusammensetzung der Blutzellen und der Intercellularflüssigkeit ist nach Lehmann:

1000 Th. Blutserum enthalten:		1000 Th. Intercellularflüssigkeit enthalten:	
Wasser	688,00	Wasser	902,90
Feste Bestandtheile	312,00	Feste Bestandtheile	97,10
Hämatin	16,75	Fibrin	4,05
Globulin und Membran	282,22	Albumin	78,84
Fett	2,31	Fett	1,72
Extractivstoffe	2,60	Extractivstoffe	3,94
Mineralsubstanzen (ohne Eisen)	8,12	Mineralsubstanzen	8,55
Chlor	1,686	Chlor	3,644
Schwefelsäure	0,066	Schwefelsäure	0,115
Phosphorsäure	1,134	Phosphorsäure	0,191
Kalium	3,828	Kalium	0,323
Natrium	1,052	Natrium	3,341
Sauerstoff	0,667	Sauerstoff	0,403
Phosphorsaures Calcium	0,114	Phosphorsaures Calcium	0,311
Phosphorsaures Magnesium	0,073	Phosphorsaures Magnesium	0,222

§. 645. Hämatin. — Es ist der rothe Farbstoff des Blutes und findet sich in den Blutkörperchen. — Das Blut lässt man in das etwa achtfache Volum gesättigter Glaubersalzlösung fliessen, wäscht den nach einigem Stehen gebildeten, aus Blutkügelchen bestehenden Niederschlag auf einem Filter mit einer gleichen Salzlösung, löst ihn in Wasser, coagulirt die Lösung durch Erhitzen, zieht den Niederschlag nach dem Trocknen mit schwefelsäurehaltigem Weingeist aus, sättigt das braunrothe Filtrat mit Ammoniak, filtrirt wieder und verdunstet zur Trockne; der Rückstand wird mit Wasser, Weingeist und Aether gewaschen, mehrmals in ammoniakhaltigem Weingeist gelöst und die Lösung nach der Filtration zur Trockne gebracht und mit Wasser gewaschen (Berzelius). Das vom Fibrin durch Quirlen befreite Blut wird mit verdünnter Schwefelsäure vermischt, bis es erstarrt, und nach Zusatz von etwas Alkohol ausgepresst; der Rückstand wird mit schwefelsäurehaltigem Weingeist ausgekocht und die Lösung wie angegeben behandelt (Lecanu, Ann. 26, 76). — Das so dargestellte Hämatin ist möglicher Weise nur ein Umsetzungsproduct des eigentlichen in den Blutkörperchen vorkommenden rothen Farbstoffs. Es ist eine dunkelbraune, schwach metallisch glänzende Masse, die sich nicht in Wasser, Alkohol, Aether, den flüchtigen und fetten Oelen löst, sich beim Erhitzen aufbläht ohne zu schmelzen und beim Verbrennen eine rothe Asche hinterlässt. Das Hämatin löst sich leicht mit brauner Farbe in Weingeist, der mit etwas Schwefelsäure oder Salzsäure vermischt ist, auch in den wässrigen oder alkoholischen Lösungen der kaustischen und kohlensauren Alkalien; die kalische Lösung wird beim Kochen dunkelroth, selbst grün und giebt mit Säuren einen Niederschlag, der in ammoniakalischem Weingeist nicht mehr löslich ist; die ammoniakalische Lösung wird von schwefliger Säure hellroth, von Schwefelwasserstoff nur wenig dunkler gefärbt und giebt mit Blei-, Silber- und Kupfersalzen Niederschläge. Das mit Glaubersalz zusam-

mengeriebene Hämatin löst sich grösstentheils in Wasser. Concentrirte Salpetersäure löst das Hämatin in der Kälte mit brauner Farbe und zerstört es beim Kochen vollständig (Mulder, Ann. 31, 134). — Nach dem Zusammenreiben mit concentrirter Schwefelsäure entwickelt sich auf Zusatz von Wasser Wasserstoffgas, die Lösung enthält Eisenvitriol und durch mehrmalige Wiederholung dieser Behandlung kann dem Hämatin alles Eisen entzogen werden; es ist dann roth oder violett, löst sich ebenso wenig in Wasser wie das eisenhaltige Hämatin und soll mit Ausnahme des Eisengehaltes dieselbe Zusammensetzung besitzen wie letzteres (Mulder, Ann. 52, 438. Sanson und Scherer, Ann. 40, 30). — Trocknes Hämatin absorbirt Salzsäuregas unter Bildung einer violettrothen Verbindung (?). — Chlor in Wasser geleitet, in welchem Hämatin vertheilt ist, bildet Eisenchlorid und scheidet weisse Flocken ab, die in Alkohol und Aether, aber nicht in Wasser löslich sind, bei 100° etwas chlorige Säure entwickeln und zu einem strohgelben Pulver werden, sich in Alkalien mit röthlicher Farbe lösen und eine Verbindung von eisenfreiem Hämatin mit chloriger Säure sein sollen. Trocknes Hämatin bildet mit Chlorgas ohne Abscheidung irgend einer Substanz eine neutral reagirende, in Alkohol lösliche, dunkelgrüne Verbindung (Mulder, Ann. 36, 70).

Die Zusammensetzung des Hämatins ist nach Mulder:

$$\begin{array}{lcr} C & = & 65,3 \\ H & = & 5,3 \\ N & = & 10,5 \\ Fe & = & 6,7 \\ O & = & 12,2 \\ \hline & & 100,0 \end{array}$$

entsprechend dem Atomverhältniss $C_{22}H_{22}N_3FeO_3$. Die Zusammensetzung des eisenfreien Hämatins entspricht dem Atomverhältniss $C_{22}H_{22}N_3O_3$.

Nach Lehmann (Compt. rend. 40, 774) und Schwarz (Jahresber. 1858, 561) kann das Hämatin in Krystallen erhalten werden, wenn vom Serum befreiter Blutkuchen vom Rinde nach dem Zerkleinern ausgepresst und die ablaufende Flüssigkeit mit einer gesättigten Oxalsäurelösung unter Zusatz von Alkohol und viel Aether geschüttelt wird; die klar abgegossene braune Lösung setzt bei wochenlangem Stehen über einer mit gesättigter Chlorcalciumlösung gefüllten Schale oxalsaures Calcium und kleine, schwarze, drusig vereinigte Würfel ab, die mit verdünnter Salzsäure vom oxalsauren Calcium getrennt werden. — Pferdeblut liefert rothbraune, spindelförmige Krystalle. — Wird von der ätherischen Lösung ein Drittel des Aethers abdestillirt und der Rückstand mit Wasser vermischt, so scheidet sich das Hämatin in amorphen, schwarzbraunen Flocken ab, die ausgewaschen, mit concentrirter Essigsäure ausgekocht und dann mit Wasser, Alkohol, Aether und wieder mit Wasser gewaschen werden. — Dieses Hämatin ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, leicht löslich in angesäuertem Alkohol und daraus durch Wasser wieder fällbar, auch leicht löslich in alkalischen Flüssigkeiten, unlöslich in concentrirter Schwefelsäure oder Salzsäure;

die ammoniakalische Lösung giebt mit Blei-, Silber- und Kupfersalzen Niederschläge. Beim Verbrennen bleibt Eisenoxyd und phosphorsaures Calcium. Die Zusammensetzung kommt der von Mulder für das Hämatin gefundenen sehr nahe.

Hämatoidin. — Es findet sich häufig da, wo Blut ausserhalb der Gefässe in Höhlungen des Körpers stagnirt, immer in den Blutextravasaten in Folge geplatzter Graaf'scher Follikeln, in Extravasaten des Gehirns, in Eiterhöhlen u. s. w.; beobachtet wurde es zuerst 1830 von Everard Home, genauer untersucht zuerst von Virchow (Ann. 78, 353). — Das Hämatoidin kommt in amorphen Kugeln und zackigen Massen und auch in schiefen rhombischen Säulen und Rhomboedern vor, ist stark lichtbrechend und durchsichtig, von rother Farbe, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Essigsäure, den verdünnten Mineralsäuren und Alkalien, zuweilen löslich in schwefelsäurehaltigem und ammoniakhaltigem Weingeist und in einigen Fällen entsteht durch Neutralisation ein Niederschlag in dieser Lösung. — Concentrirte Alkalien und Mineralsäuren wirken nicht immer in derselben Weise auf das Hämatoidin: Kalihydrat färbt es häufig brennend roth und zerlegt es in rothe Körnchen, die sich allmälig lösen, durch Neutralisation mit Säuren wird die Lösung nicht gefällt; concentrirte Schwefelsäure zerstört die Krystalle, und färbt sie braunroth, dann grün, blau, rosa und zuletzt schmutzig gelb; zuweilen ist in der sauren Flüssigkeit Eisen nachzuweisen.

Das in einer Cyste der Leber abgeschiedene Hämatoidin wurde von Rolin (Jahresber. 1855, 738) nach dem Waschen mit Wasser, Alkohol und Aether analysirt und eine der Formel $C_{15}H_{18}N_2O_3$ (nach Städeler, Ann. 116, 89) entsprechende Zusammensetzung gefunden. Dieses Hämatoidin löste sich in Ammoniak mit amaranthrother Farbe, die bald in Gelb überging, in Salpetersäure mit dunkelrother Farbe.

§. 646. Chylus. — Er ist die bei der Verdauung aus den Nahrungsmitteln gebildete und in den Chylusgefässen befindliche Flüssigkeit. Der aus dem Ductus thoracicus des verdauenden Thieres entlehnte Chylus ist eine gelblichweisse, opalisirende, schwach alkalisch reagirende Flüssigkeit, von 1,012 bis 1,022 spec. Gew., die 9 bis 12 Minuten nach der Entfernung aus dem Gefäss coagulirt und nach 2 bis 4 Stunden ein contrahirtes Coagulum abgesetzt hat, das weicher als das aus dem Blute gewonnene ist; das dabei gebildete Serum ist nie vollkommen klar. An morphotischen Bestandtheilen kann man im Chylus unterscheiden feine Körnchen, aus Fetttröpfchen, die mit einer albuminösen Hülle umgeben sind, bestehend; ferner durch eine hyaline Substanz verbundene Körnchen und Kerne mit deutlichem Nucleolus; endlich sogenannte Chyluszellen, deren Kerne auf Zusatz von Wasser und Essigsäure sichtbar werden.

Das Fibrin des Chylus besitzt weit geringere Contractilität, als das des Blutes, ist gewöhnlich auch nicht faserig, sondern gallertartig und löst sich leicht in verdünnten Alkalien, organischen Säuren, Salpeterwasser und Salmiaklösung.

Das Albumin des Chylusserums enthält viel Alkali, daher es beim Abdampfen Häute an der Oberfläche bildet.

Im Chylus ist ferner viel Fett enthalten, Zucker in geringer Menge, Milchsäure und viele Alkalien. Der Wassergehalt des Chylus ist sehr schwankend gefunden, zwischen 90 und 97 Proc., nach kärglicher Nahrung oder Hungern nimmt der Gehalt an festen Substanzen ab.

§. 647. Lymphe. — Sie ist die in den Lymphgefässen befindliche Flüssigkeit, welche aus dem durch die Metamorphose der Organe gebildeten Saft vermischt mit Blutserum besteht; ihre Zusammensetzung muss variiren, je nach dem Organ, deren Umsetzungsproducte sie enthält, und nach der Menge des beigemischten Blutserums. — Die Lymphe ist eine gelbliche, durchsichtige oder opalisirende Flüssigkeit, von alkalischer Reaction, die 4 bis 20 Minuten nach der Entleerung aus den Gefässen gerinnt. An morphotischen Bestandtheilen enthält sie Fetttröpfchen und Lymphzellen. Das Fibrin und Albumin der Lymphe besitzen die Eigenschaften des Blutfibrins und Blutalbumins. Ausser diesen Substanzen sind namentlich noch Fette, Extractivstoffe, Chlornatrium, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Alkalien (und circa 95 Proc. Wasser) nachgewiesen.

§. 648. Milch. — Sie ist das Absonderungsproduct der Milchdrüse der Säugethiere. Ihre Farbe ist weiss oder bläulichweiss und unter dem Mikroskop erscheint sie als klare Flüssigkeit, in welcher emulsionsartig Fettkügelchen, die sogenannten Milchkügelchen, suspendirt sind; die Hüllenmembran dieser Kügelchen kann man durch allmäligen Zusatz sehr verdünnter Essigsäure sichtbar machen, wodurch sie vielfach verzerrt erscheinen; Kali löst die Hüllenmembran, daher nach Zusatz dieses Reagens der Milch durch Schütteln mit Aether das Fett entzogen werden kann, was vor Zusatz desselben nicht oder nur in geringem Grade der Fall ist.

Die Frauenmilch reagirt alkalisch, selten neutral, Kuhmilch, Stutenmilch und Schafmilch fast eben so oft sauer, als alkalisch oder neutral, die Milch der Fleischfresser stets sauer. Beim Stehen sammelt sich an der Oberfläche der Milch eine dicke, fettreiche Schicht, der Rahm, allmälig nimmt sie saure Reaction (durch Umwandlung des Milchzuckers in Milchsäure) an und gerinnt (durch Abscheidung des Caseins) zu einer gallertartigen Masse; auf Zusatz von Kälberlab gerinnt sowohl alkalisch als sauer reagirende Milch, auf Zusatz geringer Mengen Säure tritt ebenfalls Gerinnen ein; beim Abdampfen der frischen Milch bildet sich an der Oberfläche eine Haut. Die Bestandtheile der Milch sind Casein, Albumin, Fette (Butter), Milchzucker, Chloralkalien, phosphorsaure Salze der Alkalien und alkalischen Erden und Eisenoxyd.

Der Gehalt an einigen der wichtigeren Bestandtheile in der Milch der Menschen und verschiedener Thiere ist annähernd der folgende:

	Casein.	Fette.	Milchzucker.	Salze.
Frauenmilch	3 bis 4 Proc.	2,5 bis 4 Proc.	3 bis 6 Proc.	0,16 bis 0,25 Proc.
Kuhmilch . .	3 „ 4 „	3,3 „ 4,3 „	4 „ 5 „	0,55 „ 0,88 „
Hundemilch	8 „ 14 „	7 „ 12 „	1,5 „ 2,4 „	1,2 „ 2,0 „

In der ersten Zeit nach der Geburt wird eine von der später auftretenden etwas verschiedene Milch gewonnen, die Colostrum genannt ist; sie ist trübe, gelblich, von schleimiger Consistenz und stark alkalischer Reaction, reicher an Salzen, als die gewöhnliche Milch und die Milchkügelchen sind häufig zu grösseren Massen (Colostrumkörper) zusammengeklebt; sie ist reich an Albumin.

§. 649. Speichel. — Er ist ein Gemenge der Absonderungen der Speicheldrüsen und des Mundschleimes und erscheint als farblose, etwas trübe, schwach alkalische, ziemlich zähe und fadenziehende Flüssigkeit ohne Geruch und Geschmack; unter dem Mikroskop lässt er Pflasterepithelium und Schleimkörperchen erkennen. — Er verwandelt Stärkekleister in Zucker und zerlegt das Salicin in Zucker und Saligenin.

Der Parotidenspeichel ist farblos, fadenziehend, reagirt alkalisch, gerinnt nicht beim Erhitzen, enthält Kalium, Natrium und Calcium, gebunden an Kohlensäure, eine organische Substanz, die Ptyalin genannt ist und in ihren Eigenschaften mit dem Natronalbuminat Aehnlichkeit hat; ferner Rhodankalium, Chloralkalien, phosphorsaure Salze und eine weniger flüchtige fette Säure (Capronsäure?).

Das Secret der Submaxillardrüse (vom Hunde) ist sehr schleimig und fadenziehend und reagirt alkalisch.

Der Sublingualspeichel ist noch zäher, fast klebrig, wie Leim.

Der gemischte Speichel enthält etwa 1 Proc. feste Bestandtheile.

§. 650. Magensaft. — Die bei Einführung von Speisen in den Magen von der Magenschleimhaut secernirte Flüssigkeit ist klar, von eigenthümlichem Geruch, salzig-säuerlichem Geschmack, reagirt sauer und besitzt ein sehr niedriges specifisches Gewicht (1,002); beim Kochen trübt sie sich nicht, beim Eintrocknen hinterlässt sie einen bräunlichen, stark sauren, zerfliesslichen Rückstand. Der Magensaft hinterliess beim Verdunsten 1,0 bis 1,5 Proc. festen Rückstand; er enthält die Chlorüre des Kaliums, Natriums, Ammoniums, Calciums, Magnesiums und Eisens, die phosphorsauren Salze des Calciums, Magnesiums und Eisen(oxyd)s, milchsaures Natrium und verliert beim Abdampfen Salzsäure.

Der Magensaft besitzt die Eigenschaft die Proteinsubstanzen zu lösen. Die in ihm vorkommende Substanz, welche diese Metamorphose bewirkt, hat man Pepsin genannt. — Man gewinnt sie aus dem Magensaft durch Neutralisation mit Kalkwasser und Fällen der zur Syrupsdicke eingedampften Flüssigkeit mit Alkohol; oder durch Digestion der Drüsenhaut des Magens mit Wasser, Fällen der Flüssigkeit mit Bleizucker, Zerlegung des Niederschlages mit Schwefelwasserstoff und Fällen der vom Schwefelblei filtrirten Flüssigkeit mit absolutem Alkohol. Der Niederschlag besteht aus weissen Flocken, stellt nach dem Trocknen eine gelbe, gummiartige, wenig hygroskopische Masse dar, löst sich leicht in Wasser, wird aus der Lösung durch Alkohol und überschüssige Mineralsäure, aber nicht durch Kochen gefällt. — Nach dem Ansäuern löst dieses Pepsin Eiweiss in bedeutender Menge auf.

Die aus den Proteinstoffen bei Einwirkung des Magensaftes sich bildenden Substanzen sind Peptone genannt.

Die Lösung derselben im Magensaft dreht die Polarisationsebene nach links (Marcet, Ann. 120, 250).

Zur Darstellung lässt man Eiweiss, Leim u. s. w. bei Körperwärme mit Magensaft in Berührung, kocht nach erfolgter Lösung, verdunstet das Filtrat zur Syrupsconsistenz und fällt mit Alkohol (83 Proc.) die Peptonkalkverbindung, welche noch mit absolutem Alkohol gekocht und mit heissem Aetherweingeist gewaschen werden muss; der Kalk lässt sich durch kohlensaure Alkalien nur theilweise entfernen. — Die Peptone sind weisse, geruchlose Körper, löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist von 83 Proc., röthen Lackmus, verbinden sich leicht mit den Alkalien und Erden, werden nur von Gerbsäure, Sublimat und mit Ammoniak vermischtem Bleizucker, nicht von den übrigen Metallsalzen und von den Mineralsäuren gefällt.

Der Magensaft wirkt nicht verändernd auf Cellulose, Stärke, Gummi, Zucker und, wie es scheint, auch nicht auf die Fette.

§. 651. Pancreatischer Saft. — Das Secret der Pancreas drüse ist eine klare, farblose, schleimige, stark alkalische Flüssigkeit, die beim Schütteln schäumt, sich bei 70° trübt, bei 72° gerinnt, mit Alkohol einen in Wasser löslichen Niederschlag giebt, auch von concentrirten Mineralsäuren und Metallsalzen, nicht von Essigsäure, Milchsäure, verdünnter Salzsäure und Alkalien gefällt wird. — Das spec. Gew. ist 1,010 bis 1,011; feste Bestandtheile sind (im Bauchspeichel des Hundes) 8 bis 10 Proc., von denen 90 bis 92 Proc. aus organischen Substanzen bestehen.

Der pancreatische Saft verwandelt bei 37° Stärke fast sogleich in Zucker und zerlegt die Fette in Säuren und Glycerin; ebenso verhält sich die Lösung des mit Alkohol aus dem Bauchspeichel gewonnenen Niederschlages. Diese Fermentsubstanz ist von den übrigen Proteinstoffen, auch vom Speichelstoff verschieden.

Ausser diesem Ferment kommt im Pankreassaft noch Leucin in grosser Menge, Butalanin, Xanthin, Guanin, Tyrosin, Hypoxanthin, Milchsäure, flüchtige Fettsäuren und kohlensaure Alkalien, Chloralkalien und phosphorsaure Alkalien und alkalische Erden vor.

§. 652. Darmsaft. — Der von den Brunner'schen und Lieberkühn'schen Drüsen im Darme abgesonderte Saft stellt nach der Filtration eine klare, alkalisch reagirende Flüssigkeit dar, die beim Erhitzen nicht gerinnt, auch auf Zusatz von Essigsäure und Ferrocyankalium keinen Niederschlag giebt, auf Zusatz von Alkohol in Wasser leicht lösliche Flocken abscheidet; Säuren fällen die Lösung nicht, essigsaures Blei bringt einen starken Niederschlag hervor. Der Darmsaft scheint die Proteinstoffe lösen und Stärke in Zucker verwandeln zu können.

§. 653. Darminhalt und Excremente. — In den ersten Theilen des Darmes, im Duodenum und Jejunum, ist der Inhalt von noch

beigemengtem Magensaft sauer und erst im Dickdarm wird die alkalische Reaction des Darmsaftes überwiegend. — Unter den löslichen Bestandtheilen des Darminhaltes findet man häufig Zucker, dann geringe Mengen in der Hitze gerinnbarer Proteinsubstanzen, Fett und Gallenbestandtheile, letztere um so mehr auf gleiche Weise wie durch Säuren zerlegt, je weiter man in den Darmcanal hinabsteigt: In der Nähe des Duodenums wird zuweilen noch unzersetzte Galle angetroffen, dann tritt Zerlegung in Glycin, Taurin und Cholsäure ein, welche dann weiter in Choloidinsäure und zuletzt in Dyslysin umgewandelt wird; auch das Gallenpigment wird im Darme zersetzt; Taurin lässt sich noch in den Fäces nachweisen. — Die unlöslichen Bestandtheile des Darminhaltes bestehen wesentlich aus unverdaulichen und unverdauten Speiseresten, wie Fett, Stärkemehlkörner, Muskelfasern, Knochenresten und namentlich Cellulose, welche allen organischen Lösungsmitteln unzugänglich ist; unter dem Mikroskop kann man noch Chlorophyll und unveränderte Spiralgefässe u. s. w. entdecken.

Die Beschaffenheit der Excremente folgt aus der eben erwähnten Zusammensetzung des Darminhaltes. Von Marcet ist in den menschlichen Excrementen noch ein krystallinischer Stoff, das Excretin, entdeckt (siehe unten). In den Excrementen der Säuglinge findet man viel Fett und Casein. — Lösliche Salze sind in der Asche der Excremente nur in geringer Menge enthalten.

§. 654. Excretin, $\text{Ꞓ}_{78}H_{156}S\,\Theta_2$ (?) (Marcet, Jahresber. 1854, 713; 1857, 565; 1860, 591). — Die menschlichen Fäces werden mit siedendem Alkohol erschöpft, bis sie ihre teigige Beschaffenheit verloren haben; der klare alkoholische Auszug wird nach 12 Stunden mit etwas Kalkmilch und dem gleichen Volum Wasser vermischt, der Niederschlag nach einigen Stunden abfiltrirt und nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen mit Aetherweingeist behandelt, aus welchem bei freiwilligem Verdunsten das Excretin anschiesst und nochmals aus siedendem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt wird. — Das Excretin besteht aus farblosen, seideglänzenden Nadeln, welche netzartig und büschelförmig vereinigt sind, sich nicht in Wasser, kaum in kaltem Weingeist, leicht in heissem Weingeist und in Aether lösen, beim Kochen mit Wasser zu einem gelben Harze, im trocknen Zustande bei 92° bis 97° schmelzen, dabei einen eigenthümlichen aromatischen Geruch entwickeln und wieder zu einer harzartigen Masse erstarren. Das Excretin besitzt keine Reaction auf Pflanzenfarben, wird beim Kochen mit Alkalien und verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure nicht verändert, mit Salpetersäure zersetzt. Bei der Fäulniss der Excremente zersetzt sich das Excretin nicht. Es wurde nicht in den Excrementen verschiedener Thiere und auch nicht im Blut, der Milz, Leber, Galle, dem Harn und Muskelgewebe des Menschen gefunden.

§. 655. Harn. — Diese von den Nieren abgeschiedene Flüssigkeit entfernt aus dem Organismus die auflöslichen Stoffe, sowohl die zur Metamorphose unbrauchbar gewordenen, als auch die dem Organismus zugeführten und den thierischen Functionen unzuträglichen. Der Harn der Menschen und fleischfressenden Thiere zeigt grosse Ueberein-

stimmung, während beide vom Harn der Pflanzenfresser sehr abweichen. Der Harn der Menschen ist im frischen Zustande meist sauer, klar, gelblich gefärbt, von bitterlich salzigem Geschmack und eigenthümlichem, etwas aromatischem Geruch; er ist reich an Harnstoff und Phosphaten. Der Harn der Pflanzenfresser ist trübe, stark alkalisch, in der Regel reich an Hippursäure und kohlensauren Alkalien, arm an phosphorsauren Salzen.

Unter dem Mikroskop entdeckt man im Harn weniger morphotische Bestandtheile, als in den anderen thierischen Flüssigkeiten; fast immer findet man Plattenepithelien der Harnblase und Harnwege, Schleimkörperchen und im krankhaften Harn, namentlich in der Bright'schen Krankheit, schlauchförmige und cylindrische Röhren (Epithelialüberzug der Bellini'schen Röhren), Blutkörperchen und Faserstoff. Der faule Harn enthält immer Infusorien. — In den Harnsedimenten bemerkt man namentlich amorphes harnsaures Natrium, kugeliges harnsaures Ammonium, prismatische Krystalle von phosphorsaurem Ammonium-Magnesium und octaedrische Krystalle von oxalsaurem Calcium.

Im Harn gelöst finden sich Harnstoff, Harnsäure, Hippursäure, Milchsäure, Kreatinin, Extractivstoffe und Farbstoffe, oxalsaures Calcium, phosphorsaure Alkalien und alkalische Erden, Chloralkalien, Schwefelsäure u. s. w. Seltenere Bestandtheile sind Allantoin, Zucker, Albumin, Cystin, Xanthin, Tyrosin, Leucin, Gallensäuren, Gallenfarbstoffe u. s. w.

Die saure Reaction des Harns rührt in der Regel von saurem phosphorsaurem Natrium her, zuweilen auch von freier Säure (Hippursäure). Bei normalem Harn nimmt die saure Reaction durch Umwandlung des Farbstoffs an der Luft in Essigsäure oder Milchsäure zu; das diese Umsetzung bewirkende Ferment ist der Schleim und durch Entfernung desselben, z. B. durch Abfiltriren, oder durch Zusatz von Alkohol oder Aufkochen des Harns kann die Säurebildung, wie jede andere Gährung, verhindert werden. Im Zusammenhange mit der Zunahme der sauren Reaction steht die Ausscheidung des gewöhnlichsten Harnsediments, des sauren harnsauren Natriums. Nach 2 bis 3 Wochen hat die Bildung der freien Säure ihren höchsten Grad erreicht, sie verschwindet allmälig wieder und nach 6 bis 8 Wochen tritt alkalische Reaction ein, der Harn fängt an zu stinken, unter dem Mikroskop bemerkt man Infusorien oder Pilze und im Sedimente jetzt phosphorsaures Ammonium-Magnesium und harnsaures Ammonium.

Bei einer 20° übersteigenden Temperatur oder in unreinen Gefässen tritt die alkalische Reaction häufig schon viel früher ein, ja in pathologischen Zuständen kann der Harn schon in der Blase alkalisch reagirend werden.

Die Stoffe, welche nicht als Nahrungsmittel verwerthet werden und mit den Materien des Thierkörpers keine unlöslichen Verbindungen eingehen, findet man in der Regel kurze Zeit nach der Einführung in den Körper im Harn wieder. Es sind dieses Salpeter, Borax, Jodkalium, kohlensaure Alkalien u. s. w.; Schwefelalkalien treten im Harn

als schwefelsaure Salze auf. Jodkalium kann man im Harn schon 4 bis 10 Minuten nach dem Genuss nachweisen. Die meisten organischen Säuren findet man unverändert im Harn wieder, z. B. Oxalsäure, Citronensäure, Weinsäure, Bernsteinsäure, Camphersäure, Gallussäure, Anissäure u. s. w.; aber Gerbsäure verwandelt sich in Gallussäure, Benzoesäure und Zimmtsäure in Hippursäure, Nitrobenzoesäure in Nitrohippursäure, Salicylsäure in Salicylursäure u. s. w. — Neutrale Alkalisalze der Pflanzensäure treten im Harn als kohlensaure Salze auf. Chinin wird unverändert durch den Harn wieder abgeschieden. Salicin geht in salicylige Säure über. Viele Farb- und Riechstoffe lassen sich im Harn wieder nachweisen.

Die Menge des Harns, welche in einer bestimmten Zeit abgeschieden wird, ist natürlich sehr variirend nach dem Individuum, nach der Nahrung, namentlich nach der Menge des genommenen Getränks u. s. w. Die meisten Angaben über die von Erwachsenen bei gewöhnlicher Lebensweise abgeschiedene Harnmenge liegen zwischen 1200 und 3000 Cc. in 24 Stunden.

Um ein ungefähres Bild der Zusammensetzung des Harns zu geben, welches zugleich den Einfluss der Nahrungsmittel auf die Harnbestandtheile andeutet, mögen hier noch einige von Lehmann ausgeführte Analysen angegeben werden.

In 24 Stunden wurden ausgeschieden:

	Feste Stoffe. Gr.	Harnstoff. Gr.	Harnsäure. Gr.	Extractivstoffe und Salze. Gr.
bei gemischter Kost	67,82	32,50	1,18	12,74
„ animalischer Kost ...	87,44	53,20	1,48	7,31
„ vegetabilischer Kost.	59,24	22,48	1,02	19,17
„ stickstofffreier Kost .	41,68	15,41	0,73	17,13

Register.

Druck von M. Bruhn in Braunschweig.